Zur Photoleitfähigkeit nichtionogener Farbstoffe

---

von

Wolfgang Albrecht

aus Zschachwitz/Krs. Dresden

1964

1964 # 159

ZUR PHOTOLEITFÄHIGKEIT NICHTIONOGENER FARBSTOFFE

Inaugural - Dissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Wolfgang Albrecht
aus Zschachwitz/Krs. Dresden

Als Dissertation genehmigt
von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 25. 11. 1964

Dekan: Professor Dr. Th. Ernst
Berichterstatter: Professor Dr. W. Jaenicke
Berichterstatter: Professor Dr. E. Mollwo

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Inhaltsverzeichnis.

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Problemstellung	3
2.1	Lichtelektrisches Verhalten nichtionogener Farbstoffe	
2.2	Strukturabhängigkeit	4
2.3	Dotierung	
2.4	Spektrale Sensibilisierung	5
3.	Versuchsanordnung	
3.1	Zellenherstellung	
3.11	Rhodium-Raster-Zellen	
3.12	Silber-Raster-Zellen	6
3.13	Herstellung der Farbstoffschichten	8
3.131	Abscheidung aus Lösung	
3.132	Abscheidung durch Sublimation	
3.14	Dotierung der Farbstoffschichten	9
3.15	Herstellung der CdS- und CdSe-Schichten	
3.16	Längsfeldzellen	
3.161	Grundelektrodenmaterial (Ag, Rh, SnO_2)	13
3.162	Deckelektrodenmaterial	
3.163	Kontaktanbringung	16
3.17	Hochvakuumpumpstand	
3.18	Herstellung der AgBr-Photozellen (Längsfeldanordnung) nach einer von Eggert und Amsler entwickelten Methode	18
3.19	Herstellung von Farbstoff/Grenzschicht/Halbleiter-Zellen in strichförmiger Querfeldanordnung	21
3.191	Ersatz des CdS durch AgBr	23
3.192	Ersatz des CdS durch AgJ	25
3.2	Elektrische Meßanordnung bei Quer- und Längsfeldbelichtung	
3.21	Messung der Photoleitfähigkeit	
3.22	Messung des Kurzschlußstroms an Photoelementanordnungen	27
3.23	Messung der Photospannung	

		Seite
3.24	Widerstandsmessung	29
3.3	Belichtungsapparatur	
3.4	Energiemessung	30
3.41	Bestimmung der eingestrahlten Energie I_o	31
3.42	Bestimmung der durchgelassenen Energie I_D	
3.43	Bestimmung des reflektierten Anteils I_R	
3.5	Nachweis des Dotierungseffekts mittels der UR-Spektroskopie	33
4. Meßergebnisse		34
4.1	Strukturabhängigkeit	
4.2	Allgemeine lichtelektrische Eigenschaften der in Tabelle 2 untersuchten nichtionogenen Farbstoffe	42
4.21	Intensitätsabhängigkeit	
4.22	Spannungsabhängigkeit	43
4.23	Sauerstoffabhängigkeit	45
4.24	Abhängigkeit von der Belichtungszeit	48
4.3	Dotierung	51
4.31	Erhöhung der Photoleitfähigkeit	52
4.32	Konzentrationsabhängigkeit	53
4.33	Dotierungswirksamkeit der Acceptoren	54
4.34	Sauerstoffabhängigkeit	56
4.35	Zeitabhängigkeit	58
4.36	Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes	
4.37	Intensitätsabhängigkeit	61
4.38	Quantenausbeute	
4.39	Dotierungseinfluß auf UR-Spektren	64
4.4	Versuche zur spektralen Sensibilisierung mit nichtionogenen Farbstoffen	
4.41	CdS als anorganische Grundsubstanz	
4.411	Querfeldanordnung	
4.412	Längsfeldanordnung	68
4.413	Versuche zur spektralen Sensibilisierung des CdS	69
4.42	Kombination CdS/anorganischer Photoleiter	72
4.421	Anordnung I	75
4.4211	Größenordnung der Photospannung	
4.4212	Trägheit der Photospannung	76

		Seite
4.4213	Dotierungswirkung	76
4.4214	Intensitätsabhängigkeit	79
4.4215	Spektrale Empfindlichkeit	80
4.422	Anordnung II des Systems CdS/Farbstoff	
4.4221	Größenordnung der Photospannung	82
4.4222	Photoleitfähigkeit	83
4.4223	Intensitätsabhängigkeit	86
4.4224	Trägheit der Photospannung und des Kurzschlußstroms	87
4.4225	Zeitabhängigkeit	
4.4226	Spektrale Empfindlichkeit	
4.43	CdSe als anorganische Grundsubstanz	90
4.431	Kombination CdS/CdSe	91
4.4311	Anordnung I	
4.4312	Anordnung II	
4.44	Kombination CdSe/organischer Photoleiter	94
4.45	Photoleitfähigkeit der Silberhalogenide	95
4.46	Kombination AgBr/organischer Photoleiter	97
4.461	Größenordnung der Photospannung	
4.462	AnordnungI	98
4.463	Anordnung II	99
4.47	Kombination AgJ/organischer Photoleiter	103
4.471	Größenordnung der Photospannung	
4.472	AgJ/Farbstoff-Kombinationen mit positiver Ladung der Farbstoffschicht	106
4.473	AgJ/Farbstoff-Kombinationen mit negativer Ladung der Farbstoffschicht	112
5.	Diskussion der Ergebnisse	114
5.1	Strukturabhängigkeit	
5.2	Die lichtelektrischen Eigenschaften der nichtionogenen Farbstoffe	119
5.3	Dotierung	120
5.31	Zum Mechanismus der Dotierungswirkung	124
5.4	Spektrale Sensibilisierung mit nichtionogenen Farbstoffen	126
5.41	Cadmiumsulfid	

Seite

5.42 Zum Mechanismus der spektralen Sensibilisierung des CdS mit nichtionogenen Farbstoffen 129

5.43 Cadmiumselenid 131

5.44 Zum Problem der p-n-Übergänge zwischen Silberhalogeniden und organischen Farbstoffphotoleitern 132

5.441 Mechanismus 134

6. Zusammenfassung 138

7. Literaturverzeichnis 140

Lebenslauf

1. Einleitung.

Die mögliche Verbindung der lichtelektrischen Effekte organischer Farbstoffe mit der Photosynthese, dem Sehprozeß (1 - 4), der spektralen Sensibilisierung des photographischen Prozesses (5 - 7) und die Bedeutung für spektrale Sensibilisierungseffekte in der Elektrophotographie (8) führte zu einer eingehenden Prüfung der Photoleitfähigkeit von Farbstoffen.

Während Untersuchungen von Zcodro (9), Wartanjan (10) und Petrikaln (11) nur geringfügige Leitfähigkeitsänderungen der organischen Schichten in Licht zeigten, die auf eine Zersetzung der Farbstoffschicht zurückzugehen schienen, wurde 1952 von Noddack, Eckert und Meier (5, 12) erstmals der elektronische Charakter des Effekts erkannt und in den folgenden Jahren durch zahlreiche Untersuchungen gefestigt (13 - 22).

Aus der weitgehenden Übereinstimmung des photoelektrischen Verhaltens organischer Farbstoffe mit dem anorganischer Photoleiter ging dabei hervor, daß der primäre Prozeß bei der Belichtung in der Bildung elektrischer Ladungsträger innerhalb der Farbstoffschicht besteht. Photochemische Reaktionen oder sonstige Nebeneffekte (z.B. Erwärmung der Schicht) schieden damit als Ursache der Farbstoffphotoelektrizität aus, und zur Deutung des Dunkel- und Photoleitungsverhaltens erfolgte eine Übertragung des von anorganischen Festkörpern her bekannten Energiebändermodells auf die organischen festen Farbstoffe (vgl. hierzu 23). Mittels dieses Modells gelang nicht nur die theoretische Erfassung der an Farbstoffen beobachteten Effekte - beispielsweise die Deutung der auf Grund der Gasabhängigkeit nahegelegten Klassifizierung durch einen n-(Elektronen-) und p-(Defektelektronen-) Leitungsmechanismus (17) - sondern auch die Vorhersage bestimmter experimenteller Befunde.

Dieser n- oder p-Charakter ist nicht nur den Farbstoffen, deren Einstufung von der Struktur abhängig ist, sondern auch den übrigen organischen Festkörpern zu eigen. Die Bestätigung der unterschiedlichen Ladungsträgerart gelingt dabei in

jüngster Zeit mit Hilfe verschiedener Verfahren.

Einmal ist die Messung des Hall-Effekts zu nennen. Einer Untersuchung von Epstein und Wildi (24) am polymeren Cu-Phthalocyanin kommt deshalb auch große Bedeutung zu, da erstmals eine Bestätigung der bisher allein aus verschiedenen Analogbeobachtungen geschlossenen Ladungsträgerart erhalten wurde. Zum anderen gibt neben dem Hall-Effekt vor allem das Vorzeichen der Thermokraft einen Hinweis auf die Art der im Überschuß vorhandenen Ladungsträger. Da beide Effekte das gleiche Ergebnis liefern, kann den Thermokraftmessungen ohne Zweifel ein entscheidendes Gewicht beigemessen werden (24 - 26). Ebenfalls eine Feststellung des Vorzeichens der im Farbstoff bei Belichtung abgelösten Ladungsträger erlaubt die Untersuchung des Kristall-Photo-Effekts nach der Kondensatormethode (27, 28), die Ermittlung der Strom-Spannungs-Kennlinien einer Sandwich-(Längsfeld)-Zelle (29 - 32), die Dreielektroden-Einkristall-Untersuchung nach Lyons und Morris (30) und die Prüfung des bereits oben erwähnten Gaseinflusses (Erhöhung der Leitfähigkeit in Sauerstoff, bzw. Verminderung in Wasserstoff bedeutet p-Leitung; der umgekehrte Fall n-Leitung) (17, 20, 33, 34).

Die meisten der Untersuchungen wurden vor allem an ionogenen Farbstoffen durchgeführt, weil sich diese in einfacher Weise in einigermaßen gleichmäßigen Schichten herstellen ließen (35). Da sich ein Einfluß durch die in diesen Farbstoffen vorhandenen anorganischen Kationen oder Anionen auf den Photoeffekt nicht ausschließen ließ, und außerdem eine reproduzierbare Herstellung der Schichten schwierig ist, erscheint die Prüfung des lichtelektrischen Verhaltens nichtionogener Farbstoffe von besonderem Interesse, denn diese enthalten keine anorganischen Bestandteile und zeichnen sich außerdem durch Sublimationsfähigkeit aus. Eine Herstellung sehr gleichmäßiger und reproduzierbarer Farbstoffschichten ist möglich.

Die Untersuchungen an nichtionogenen Farbstoffen sind außerdem von besonderer Bedeutung, weil es sich bei diesen Verbindungen um organische Festkörper handelt, deren molekulare Gitterbausteine konjugierte Doppelbindungen enthalten,

die im Prinzip genauso - infolge der Wechselwirkung der π-Elektronen - zur Bildung einer Photoleitfähigkeit befähigt sind, wie auch die übrigen nichtionogenen organischen Verbindungen (z.B. mehrkernige Kohlenwasserstoffe, Polymere usw.).

Beispielsweise liegen eingehende Untersuchungen über aromatische Kohlenwasserstoffe - Anthracen (27, 29, 36 , 44 A), Tetracen (37, 38), Naphthalin (30), Naphthacen (39) u.a. - vor. Von den synthetischen Polymeren tritt besonders das Luvican (Poly-N-vinyl-carbazol) gegenwärtig in den Vordergrund des Interesses (40, 41), da es durch Dotierung eine sehr starke Erhöhung der Photoleitfähigkeit aufweist (42 - 44).

Die Bedeutung des lichtelektrischen Effekts der Farbstoffe im Zusammenhang mit Fragen der Strukturabhängigkeit der organischen Photoleitung, einer eventuellen Dotierungsmöglichkeit und der spektralen Sensibilisierung einerseits, und die mögliche Verbindung dieser Effekte mit dem entsprechenden Verhalten der übrigen nichtionogenen organischen Substanzen andererseits, legt nun eine eingehende Untersuchung der Photoleitung der nichtionogenen Farbstoffe nahe. Über diese soll in der vorliegenden Arbeit berichtet werden.

2. Problemstellung.

2.1 Lichtelektrisches Verhalten nichtionogener Farbstoffe

Zahlreiche, besonders in letzter Zeit in zunehmendem Maße durchgeführte Untersuchungen haben die Photoleitungseigenschaften an ionogenen Farbstoffen sichergestellt. Sowohl in der Längs- als auch in der Querfeldanordnung wurde in der Hauptsache die Spannungs-, Intensitäts-, Gas- und Zeitabhängigkeit des Photostroms gemessen. Inwieweit ähnliche Ergebnisse an nichtionogenen Farbstoffen reproduzierbar erhalten werden können, ist zu untersuchen.

2.2 Strukturabhängigkeit.

Das photoelektrische Verhalten der organischen Farbstoffe ist nach Messungen von Wartanjan (45), Nelson (35), Noddack und Meier (17, 46) strukturabhängig. An 47 Merocyaninfarbstoffen vorzunehmende systematische Untersuchungen sollen zeigen, ob sich bei dieser Farbstoffklasse Strukturbeziehungen feststellen lassen.

2.3 Dotierung.

Ob durch Dotierung die Photoleitfähigkeit von Farbstoffen geändert werden kann und welche Übereinstimmung hierbei mit dem an anderen organischen Halbleitern (z.B. Hochpolymeren) beobachteten Dotierungseffekt besteht, soll in der Hauptsache an Merocyaninfarbstoffen und Phthalocyaninen, die sich als nichtionogene Verbindungen unzersetzt sublimieren und reproduzierbar untersuchen lassen, geprüft werden.

Die Annahme, daß die Dotierung eine schwer definierbare Neben- oder Zersetzungsreaktion ist, dürfte kaum zutreffen. Inwieweit nun die Dotierung ebenfalls mit dem elektronischen Leitungsmechanismus in Einklang steht, etwa mit dem als "Charge-Transfer" (vgl. Briegleb 47) bezeichneten Prozeß, soll durch Prüfung der folgenden Eigenschaften geklärt werden:

Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit von der Konzentration des Dotierungsmittels.

Gasabhängigkeit der Photoleitfähigkeit nach der Dotierung der Farbstoffe.

Verhalten der Photoleitfähigkeit der dotierten Farbstoffe bei langen Belichtungszeiten.

Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes bei geringen Feldstärken.

Steigerung der Quantenausbeute.

Unterschiede zwischen den UR-Spektren der dotierten und undotierten Farbstoffe.

2.4 Spektrale Sensibilisierung.

Die Kombination aus einem organischen und anorganischen Photoleiter stellt ein Modell dar, das unter Zugrundelegung der an organischen Farbstoffphotoleitern erarbeiteten experimentellen Möglichkeiten ein sensibilisiertes anorganisches System nachbildet. Als Grundlage des Modells sollen an Kombinationen aus CdS, CdSe, AgBr oder AgJ jeweils mit einem nichtionogenen Farbstoff (Merocyanine, Phthalocyanine) - zum Vergleich aber auch mit ionogenen Farbstoffen - Untersuchungen vorgenommen werden, die eventuelle Zusammenhänge zwischen der Photoleitung der Farbstoffe und ihrer spektralen Sensibilisierungsfähigkeit feststellen lassen.

3. Versuchsanordnung.

3.1 Zellenherstellung.

Gudden und Pohl (48) wandten die Quer- oder Längsfeldbelichtung zur Messung der inneren lichtelektrischen Leitfähigkeit an, indem ein Kristall von zwei Elektroden gehalten und mit den Polen einer Gleichstromquelle über ein Galvanometer verbunden wurde. Bei dieser Anordnung unterscheidet man zwischen einer Quer- und einer Längsfeldbelichtung. Von ersterer spricht man, wenn die Lichtstrahlen senkrecht zum elektrischen Feld einfallen, während sie bei einer Längsfeldbelichtung parallel dazu auftreffen (vgl. Abb. 1 und 2).

Bedingt durch die starke Absorption der Farbstoffe ist an solchen nur eine Untersuchung in Form dünner Schichten zweckmäßig. Man wendet deshalb entweder spezielle rasterförmige Querfeldzellen oder aber Längsfeldzellen an.

3.11 Rhodium-Raster-Zellen.

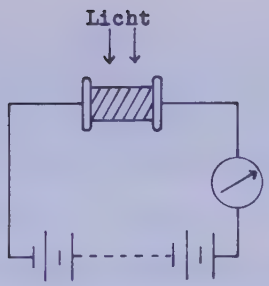
Rhodiumverspiegelte, runde Quarzplatten (Ø 23 mm) werden durch Herausritzen des Metallbelages derart in zwei Elektroden unterteilt, daß eine möglichst lange Trennlinie -

zwecks Erzielung einer großen Farbstoffläche zur photoelektrischen Nutzung - in Rasterform gezogen wird. Mechanisch läßt sich der meist sehr fest haftende Rhodiumbelag nicht einwandfrei entfernen. Nur die elektrische Methode (17) führt zu kurzschlußfreien Rasterzellen. Abbildung 3 zeigt eine solche Zelle.

Hierzu wird der positiv oder negativ geladene Metallspiegel mit einer entgegengesetzt geladenen Metallspitze berührt und das Rhodium von dieser Zelle sofort verdampft. Eine größere Anzahl gleichmäßiger Elektroden von geringem Abstand lassen sich dabei gut mit der Teileinrichtung einer Fräsmaschine herstellen, in die das aus Abbildung 4 ersichtliche Zubehör zum Herausritzen eingespannt ist.
F stellt den mit Konuseinteilung versehenen, verschiebbaren Tisch einer Teilmaschine dar. G ist ein am Oberteil der Teilmaschine befestigter Bügel, in dem der auf und ab bewegliche Stempel H sitzt. Letzterer trägt unten die mit einer Stellschraube befestigte Nadel, deren Auflagedruck durch ein Gegengewicht variiert werden kann. Kurzschlußfreie, gleichmäßige Rasterlinien (Elektrodenabstand bis zu 1×10^{-3} cm, Elektrodenanzahl bei einer Breite von 2 cm bis zu 200 Linien) sind mit dieser Methode nur zu erreichen, wenn man Gleichstrom anwendet, die Nadelspitze mit einem Stickstoffstrom kühlt, die Ritzgeschwindigkeit nicht zu hoch aber auch nicht zu gering wählt, der Auflagedruck der Nadelspitze den Bedingungen entspricht (maximal 2 g) und der Metallspiegel sehr sauber und unbeschädigt ist. Sonst wird der Kontakt unterbrochen und das Rhodium verdampft nicht mehr. Außerdem muß die Oberfläche der Quarz- bzw. Glasplatten fest und eben sein, da die hohe Temperatur der Nadelspitze beim Darüberfahren Sprünge und Splitterablösung verursachen kann, was eine Zerstörung der Zelle zur Folge hat.

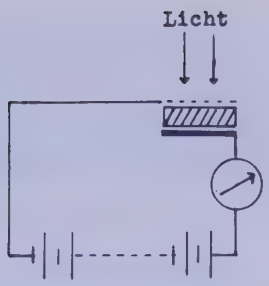
3.12 Silber-Raster-Zellen

Mit Silber bedampfte Glasplatten sind wesentlich preiswerter, da man sie selbst herstellen kann. Das Ritzen der Elektrodenraster geschieht wie bei den Rhodiumzellen, nur ist man gezwungen durch die etwas größer ausfallende Strichbreite



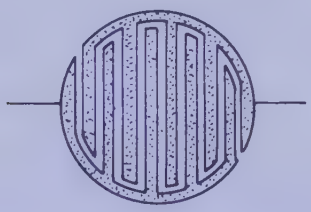
Querfeldbelichtung

Abbildung 1



Längsfeldbelichtung

Abbildung 2



Schema einer Rasterzelle

Abbildung 3

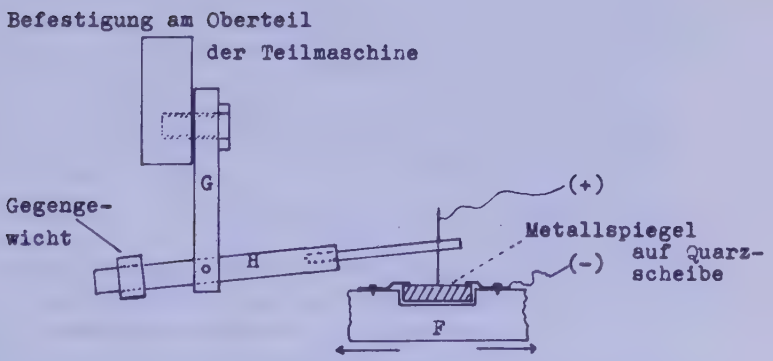


Abbildung 4

den Abstand der Elektrodenraster zu erhöhen, was eine geringere Elektrodenzahl zur Folge hat. Die Silberbedampfung der runden, polierten und sehr gut gesäuberten Glasplatten (Ø 23 mm) wird bei 10^{-5} bis 10^{-6} Torr mit dem später beschriebenen Hochvakuumpumpstand wie üblich durchgeführt.

3.13 Herstellung der Farbstoffschichten.

Vor allem die unten beschriebenen Längsfeldzellen erfordern möglichst gleichmäßige, völlig lochfreie Farbstoffschichten ohne sichtbare Kristallstruktur. Zwei Möglichkeiten bieten sich zu ihrer Herstellung an, nämlich einmal die Abscheidung aus Lösung (Triphenylmethanfarbstoffe, Pinacyanol, Rhodamine u.a.), zum andern die Sublimation (Merocyanine, Phthalocyanine).

3.131 Abscheidung aus Lösung.

Der Farbstoff wird aus einem leicht verdampfbaren Lösungsmittel ohne Bindemittelzusatz abgeschieden. Schon Wartanjan (45) wählte diese Herstellungsart. Als besonders günstig erwies sich ein sehr schnelles Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum (17). Abscheidungsgeschwindigkeit, Temperatur und Lösungsmittelart müssen hierbei so variiert werden, daß ein Aufreißen der Farbstoffschicht vermieden wird, da dies eine Erniedrigung der Photoleitfähigkeit zur Folge hätte. Die Konzentration der Farbstofflösung, die Dichte der festen Farbstoffe und die Größe der bedeckten Fläche läßt einen Rückschluß auf die Schichtdicke zu, die in der Größenordnung von 10^{-4} - 10^{-6} cm liegt.

3.132 Abscheidung durch Sublimation

Gleichmäßige, hauchdünne und fest haftende Farbstoffilme erhält man durch Vakuumsublimation, ein Verfahren, das gleichzeitig eine Nachreinigung des Farbstoffs mit sich bringt. Farbstoffe niederer Sublimationstemperatur (z.B.Merocyanine) lassen sich bei etwa 10^{-2} Torr durch vorsichtiges Aufheizen des Ofens, dem ein mit Farbstoff bedecktes Platinblech aufge-

legt wurde, im Sublimationsgefäß (Abbildung 5) verdampfen. Farbstoffe höherer Sublimationstemperatur (vor allem die Phthalocyanine) sind nur bei einem Vakuum besser 10^{-5} Torr durch langsames Aufheizen aus Wolframschiffchen mit dem später beschriebenen Hochvakuumpumpstand ohne Zersetzung einwandfrei niederzuschlagen.

3.14 Dotierung der Farbstoffschichten.

Die Farbstoffschichten werden im Sublimationsgefäß geringsten Mengen Dampf der unzersetzt sublimierenden Dotierungsstoffe ausgesetzt. Nicht verdampfbare Substanzen sind in UV-Alkohol oder UV-Benzol gelöst und in kleinsten Tropfen aus einer feinen Kapillare vorsichtig auf die Farbstoffschicht aufzutragen.

3.15 Herstellung der CdS- und CdSe-Schichten.

Meistens werden für photoelektrische Untersuchungen des CdS Einkristalle oder polykristalline CdS-Pulver verwendet, worüber zahlreiche Veröffentlichungen berichten. Für die geplanten Untersuchungen mit Längsfeldzellen und Farbstoffkombinationen sind filmartige und festhaftende CdS-Schichten unbedingt erforderlich. Die Herstellung solcher Schichten ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, und auch in der Literatur liegen unterschiedliche Angaben vor. Nach langwierigen Versuchen gelang es durch ein spezielles Aufdampfverfahren rötlich gefärbte, homogene, sehr fest haftende und etwa 0,1 - 1μ dicke, photoleitende Schichten in Flächen bis zu mehreren Quadratzentimetern reproduzierbar herzustellen. CdSe-Schichten werden in derselben Anordnung bei nur etwas anderer Temperaturführung hergestellt. Solche Schichten sehen dunkelgrau bis dunkelbraun aus, sind ebenfalls sehr dünn - etwa 1μ - festhaftend und photoleitend.

3.16 Längsfeldzellen.

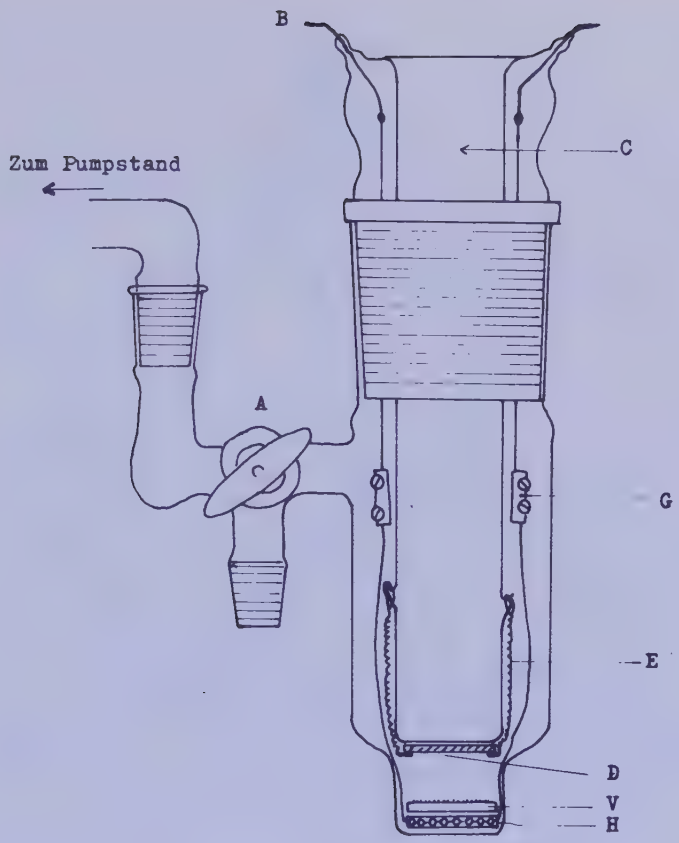
Die Anwendung der Längsfeldbelichtung bewirkt eine wesentliche Vergrößerung der lichtelektrisch nutzbaren Fläche. Der Elektrodenabstand wird außerdem bis auf annähernd 10^{-5} cm

verringert. Wie schon in früheren Arbeiten (13) sollte dazu eine lichtdurchlässige Vorderelektrode mit leichtem Druck auf die der lichtundurchlässig verspiegelten Gegenelektrode aufliegenden Farbstoffschicht gepreßt werden. Erforderlich war vor allem eine schnelle serienmäßige Untersuchung dünner Schichten. Das Arbeitsprinzip des als Halte- und Preßvorrichtung entwickelten Gerätes ist folgendes:

Die beiden Zellelektroden sind durch Vertiefungen und seitliche Führung gegen Verkanten und Verrutschen gesichert und voneinander gut isoliert (vgl. Abbildung 6). Aufeinander gepreßt werden sie von der Spitze eines Stahlstifts, dessen Druck über ein Feinstgewinde regulierbar ist. Diese Anordnung mußte nach etlichen Versuchen wieder aufgegeben werden. Es zeigte sich nämlich, daß die Unebenheiten in der Farbstoffschicht, im Elektrodenmaterial und auch in der Oberfläche der Glas- bzw. Quarzplatten - trotz Planschliffes - so groß sind, daß sich die Elektroden selbst bei geringster Druckanwendung örtlich infolge Verkantens berühren, was beim Anlegen der Hilfsspannung sofort zu Kurzschlüssen führt.

Nach diesen Fehlschlägen bot sich nur der Weg an, den Kontakt zwischen Farbstoff und Elektrode durch unmittelbares Aufdampfen eines Metallspiegels auf die Farbstoffschicht - nach Versuchen von Eggert und Amsler (49) kam es dabei ebenfalls regelmäßig zur Bildung von Kurzschlüssen - herbeizuführen. Erste erfolgreiche Versuche in dieser Richtung führten schon Noddack, Meier und Haus (50) durch.

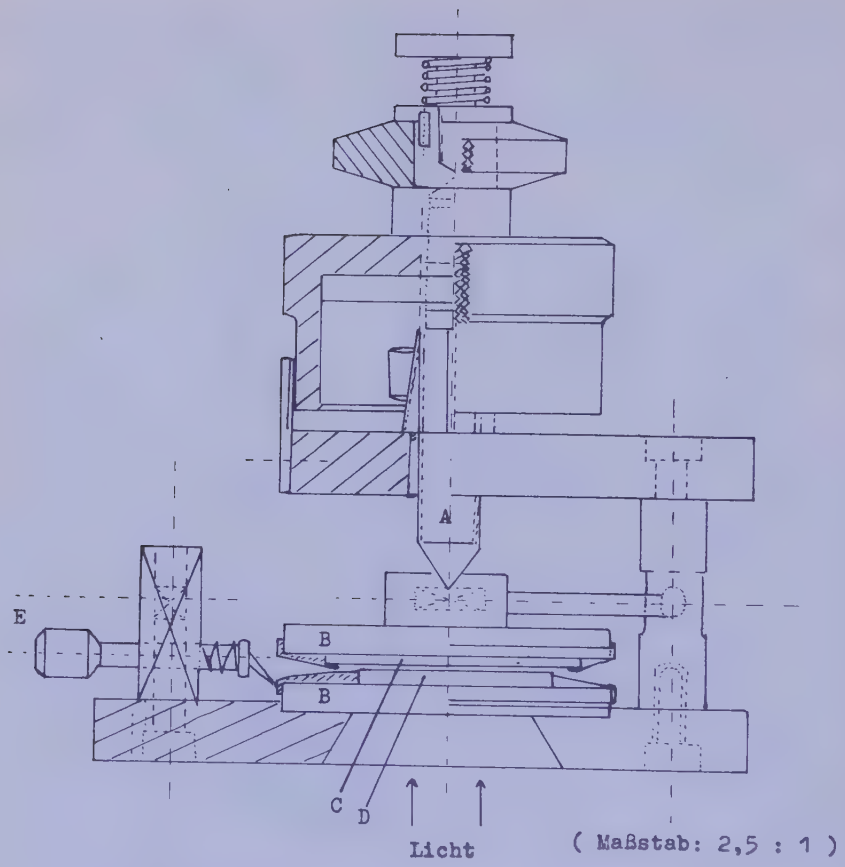
Im Vergleich zu Querfeldzellen ist die Herstellung derartiger Längsfeldzellen zeitraubender und weniger gut reproduzierbar, dafür sind aber die Photoströme größer. Ferner ist zu berücksichtigen, daß nur maximal 20% der durch die Lichtquelle gegebenen Lichtintensität die Farbstoffschicht erreicht, während 80% vom aufgedampften Metallspiegel absorbiert und reflektiert wird. Die Herstellung von Metallspiegeln größerer Durchlässigkeit ist kaum möglich, da für hohe Leitfähigkeit solcher Aufdampfschichten eine bestimmte Schichtdicke, vor allem bei nicht glatter und völlig ebener Oberfläche - wie z.B. bei den Farbstoffschichten - nicht un-



A: Dreiweghahn
B: Einschmelzungen
C: Kühlfinger
D: Rasterzelle
E: Haltevorrichtung
V: Pt-Blech mit Farbstoff
G: Kontaktklemmen
H: Elektrischer Heizofen (Ø 2 cm)

Sublimationsgefäß

Abbildung 5



Preß- und Haltevorrichtung für Längsfeldzellen

A: Stahlstift
B: Plangeschliffene Glasplatten
C: Lichtundurchlässig verspiegelte Quarzplatte
D: Lichtdurchlässig verspiegelte Quarzplatte
C-D: Zwischenraum mit Farbstoffschicht ausgefüllt
E: Kontaktstifte

Abbildung 6

terschritten werden darf.

3.161 Grundelektrodenmaterial (Ag, Rh, SnO_2).

Außer lichtundurchlässigen silber- und rhodiumverspiegelten Glasplatten (Aufdampfung im Hochvakuum) kommen SnO_2-Schichten auf Glas zur Anwendung. Diese extrem dünnen, grau gefärbten, lichtdurchlässigen und gut leitenden SnO_2-Elektroden (der Eigenwiderstand liegt in der Größenordnung von 10 Ohm, Transmission 20 - 30%) erhält man nach folgender Arbeitsvorschrift:

Der Kolben der abgebildeten Quarzapparatur (Abb. 7) wird mit $SnCl_2$ und Spuren $SbCl_3$ beschickt und über dem Bunsenbrenner kräftig erhitzt. Nach dem Schmelzen der Mischung wird durch das Rohr über dem Kolben unter weiterem Erhitzen ein stärkerer Sauerstoffstrom geleitet und das Rohrende gegen eine auf Rotglut gebrachte Glasplatte gerichtet, auf der sich dann die leitende SnO_2-Schicht ausbildet. Nach langsamer Abkühlung ist die Elektrode verwendungsfähig.

3.162 Deckelektrodenmaterial.

Besonders gut sind für diese Metallelektroden Ag und Pb geeignet. Gold bietet gegenüber Silber keinerlei Vorteile, da zum Verdampfen sehr hohe Temperaturen angewendet werden müssen. Die Schwierigkeit bei der Herstellung solcher Aufdampfelektroden liegt nun darin, das Durchschlagen der nur wenige Moleküle dicken Farbstoffschicht zu verhindern. Deshalb darf man den verdampfenden Silberatomen lediglich eine geringe kinetische Energie erteilen. Weiterhin ist zu beachten, daß die Schicht keinesfalls einer stärkeren Erhitzung durch in der Nähe befindliche Heizquellen ausgesetzt werden kann. Die Entfernung Heizquelle-Farbstoffschicht darf nicht zu groß gewählt werden, sonst scheidet sich die Metallschicht kaum in der gewünschten Dicke ab. Diese teilweise gegeneinander wirkenden Einflüsse können durch Anwendung der nachstehend beschriebenen Arbeitsvorschriften so ausgewogen werden, daß sich Kurzschlüsse und hoher Dunkelstromfluß infolge vorgebildeter Kurzschlüsse vermeiden lassen.

Folgende Versuche wurden ausgeführt:
a.) 1000 Watt Heizspiralen, Länge 19 Windungen, versilbert man elektrolytisch nach F. Foerster (51) in einem $K(Ag(CN)_2)$-Bad, Elektrolysedauer 7 Minuten. Die Klemmenspannung darf nicht höher als 0,5 Volt sein, andernfalls scheidet sich nämlich ein zu fest haftender Silberüberzug ab. Das farbstoffbedeckte Rhodium- oder Silberplättchen wird anschließend in die Haltevorrichtung des Verdampfungsgefäßes (Abbildung 8) eingelegt und ein entsprechender Ausschnitt abgeblendet. Nach Einhängen der versilberten Spirale in die Elektroden der Heizquelle beginnt das Evakuieren (Ölpumpe, Hg-Diffusionspumpe 15 Minuten). Die Spirale heizt man dann durch kurze Stromstöße (9 A) so lange auf, bis die auftretende Silberdampfwolke die Farbstoffschicht erreicht hat. Bei vorsichtiger Handhabung ist es möglich einen dünnen und leitenden Silberspiegel kurzschlußfrei abzuscheiden.

Versuche mit Blei verliefen auch erfolgreich. Die Bleibedampfung unterscheidet sich nur insofern von der vorstehenden Silberbedampfung, daß die saubere Heizspirale kurz in geschmolzenes Blei eingetaucht wird. Die anhaftende Bleimenge beim Herausziehen der Spirale reicht völlig zur Erzielung eines leitenden Bleispiegels aus.
b.) Versuche zur Elektrodenherstellung auf Farbstoffschichten aus Blei oder Silber wurden auch mit dem anschließend beschriebenen Hochvakuumpumpstand teilweise erfolgreich durchgeführt. Hierbei erwies sich als günstig, die Metalle in Wolframschiffchen erst zu schmelzen und dann durch mehrmalige sehr kurze Stromstöße nur jeweils geringste Mengen zu verdampfen. Mittels der optischen Schichtdickenmeßeinrichtung ließ sich beobachten, daß die Transmission der abgeschiednen Metallelektroden auf dem Farbstoff nicht höher als 20% sein durfte, um eine ausreichende Leitung zu gewährleisten.

Die Entscheidung, welche der beiden beschriebenen Methoden mit besseren Erfolgsaussichten auf Kurzschlußfreiheit angewendet werden kann, hängt stark von der Farbstoffschichtbeschaffenheit ab. Erfolgreich ist die Längsfeldzellenherstellung nach Methode b immer nur dann, wenn die Farbstoffschich-

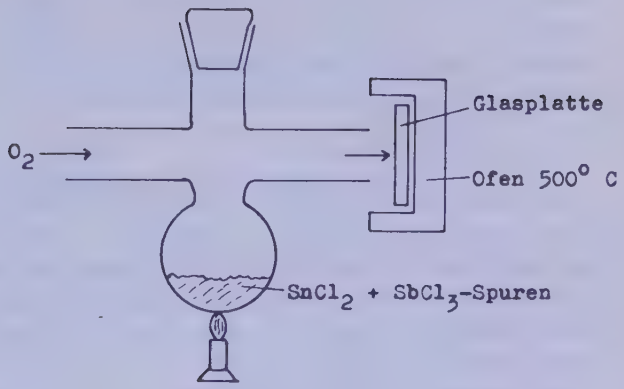
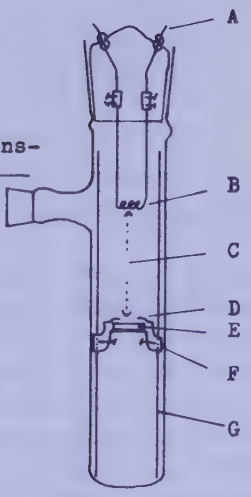


Abbildung 7



A: Stromzuführungen
B: Heizspirale
C: Abstand bei Ag-Bedampfung
40 mm
Abstand bei Pb-Bedampfung
20 mm
D: Blende
E: Zu bedampfende Fläche
F: Verschiebbarer Tisch
G: Halterung für F

Hochvakuum-Bedampfungsgefäß

Abbildung 8

ten eine besonders glatte und kompakte Oberfläche zeigen. Offensichtlich treten die verdampfenden Metallatome mit grösserer kinetischer Energie als bei a aus. Der Vorteil der Methode b gegenüber a liegt also lediglich in der schnelleren Durchführung solcher Aufdampfprozesse.

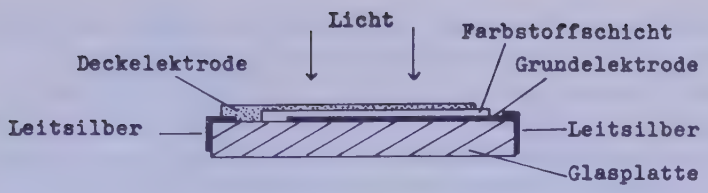
3.163 Kontaktanbringung.

Bei den Längsfeldzellen bereitete das Anbringen der Kontakte große Schwierigkeiten. Die Gefahr, daß ein auf die Aufdampfelektrode drückender Metallbügel die Schichten durchstößt, ist sehr groß. Jedoch ist ein guter Kontakt zu den beiden Elektroden unbedingt erforderlich. Er kann folgendermaßen erhalten werden:

Ein Segment der Grundelektrode des runden Plättchens wird abgeschabt, der Farbstoff über die gesamte Oberfläche der Platte aufgetragen und ebenfalls - bis auf einen kleinen überstehenden Rand - von der elektrodenfreien Fläche abgeschabt, so daß eine saubere Glasfläche erhalten wird. Diese bestreicht man einschließlich eines kleinen Randstückes mit Leitsilber. Die Abblendung bei der Deckelektrodenaufdampfung erfolgt nun in der Weise, daß sich der abscheidende Metallspiegel auf der Fläche "Leitsilber/Glas/Farbstoff auf der Grundelektrode" niederschlägt. Die einander gegenüberliegenden Seiten der Zelle werden von zwei federnden Metallklemmen gehalten, die gleichzeitig die Kontakte darstellen (Abbildung 9).

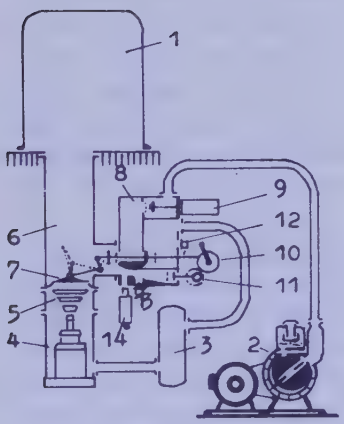
3.17 Hochvakuumpumpstand (Fabrikat der Firma Balzers).

Das Hochvakuum der - nur kurz beschriebenen - Apparatur (Abbildung 10) wird von einer dreistufigen, fraktionierenden Öldiffusionspumpe hoher Saugleistung (Endvakuum der Pumpe besser als 10^{-6} mm Hg) erzeugt. Diese ist an der Saugseite durch ein Plattenventil abgeschlossen, das mit einem doppelten Umschaltventil in direkter Verbindung steht. Die Ventilkombination ermöglicht ein beidseitiges Schließen der Diffusionspumpe während des Vorevakuierens der Vakuumglocke durch die Vorvakuumpumpe (zweistufige, luftgekühlte Drehschieberpumpe mit selbsttätiger Ölregeneration und Gasballast-



Kontaktanbringung an Längsfeldzellen

Abbildung 9



1: Vakuumglocke
2: Vorvakuumpumpe
3: Vorvakuumbehälter
4: Öldiffusionspumpe
5: Ölkondensator
6: Hochvakuumkanal
7: Plattenventil
8: Ventilblock
9: Magnet-Schnellschluß-ventil
10: Umschaltventil
11: Lufteinlaßventil
12: Thermoelektrische Meß-zelle
13: Zweite Zelle, wie 12.
14: Gasentladungsmeßzelle

Schema des Hochvakuum-Pumpstandes

Abbildung 10

einrichtung). Die zweite Schaltstellung des Plattenventils verbindet die Vorvakuumpumpe mit der Diffusionspumpe.

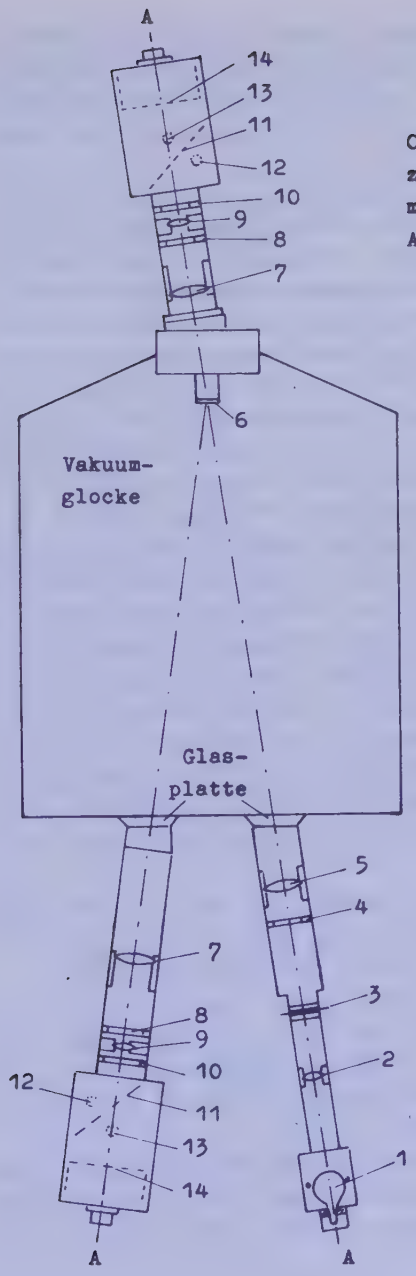
Die Vakuumkontrolle erfolgt an zwei Meßstellen des Ventilblockes durch drei Meßzellen. Eine thermoelektrische Meßzelle ermittelt das Vorvakuum der Diffusionspumpe zwischen 1 mm und 10^{-3} mm Hg, eine zweite dasjenige in der Glocke. Das Hochvakuum zwischen 10^{-3} und $2x10^{-6}$ mm Hg mißt eine Gasentladungsmeßzelle. Die Vakuumglocke sitzt einem Teller auf, der die Bohrung zum Pumpstand, die Hochstromdurchführungen für 3 Verdampfungsquellen, eine Hochspannungsdurchführung für die Glimmeinrichtung und eine Durchführung für die Abdeckblende enthält. Außer den Durchführungen für ein motorgetriebenes Karussell sind zwei Schaugläser zur Beobachtung des Belegungsvorgangs eingesetzt.

Ein Rückschluß auf die Schichtdicke durch die Reflexion oder Transmission der aufgedampften Schichten wird durch die optische Meßeinrichtung möglich, die sich aus einer unterhalb des einen Schauglases angebrachten Lichtquelle, zwei photoelektrischen Zellen und einem elektronischen Anzeigegerät zusammensetzt, auf dem der Transmissions- bzw. Reflexionswert während des Aufdampfprozesses direkt in Prozenten ablesbar ist (Abbildung 11).

Ein 1,2 kVA Hochstromtransformator mit 4-8-16-32 Volt Sekundärspannung liefert den Heizstrom, primärseitig reguliert ein Regeltransformator von 0-260 Volt stufenlos, was die Reproduzierbarkeit der Heizstromstärke gewährleistet. Mittels einer Glimmeinrichtung ist die Vakuumglocke zu reinigen (Wasserhaut). Die Glockenoberseite enthält ein Nadelventil, das einen dosierten Lufteinlaß zur Erzeugung des gewünschten Druckes während des Glimmens erlaubt.

3.18 Herstellung der Silberbromid-Photozellen (Längsfeldanordnung) nach einer von Eggert und Amsler (49, 52) entwickelten Methode.

Runde Feinsilberblechplatten von 23 mm Ø (Silbergehalt 99,99%) werden plangeschliffen und 3 - 4 Sekunden in siedend heiße, chemisch reine Salpetersäure (im Verhältnis 2 : 1 mit



Optische Meßeinrichtung zur Bestimmung der Transmission und Reflexion der Aufdampfschichten.

A: Zum Anzeigegerät
1: Lampe
2: Sammellinse
3: Rotierender Unterbrecher
4: Filterhalter
5: Sammellinse
6: Testglashalter
7: Sammellinse
8: Filterschlitz
9: Filterschlitz
10: Sammellinse
11: Colorflex-Lichtteiler
12: Photozelle
13: Photozelle
14: Vorverstärker

Abbildung 11

destilliertem Wasser verdünnt) getaucht. Unter heftiger Stickstoffdioxidentwicklung wird die Oberfläche angelöst. Durch Zugießen von kaltem Aqua dest. stoppt man den Prozeß, spült mit reichlich Wasser die Platte ab und trocknet zwischen Filtrierpapier.

Die Silberbromidschicht ist nur durch einseitige elektrolytische Bromierung der Silberplatte kompakt und lochfrei zu erzeugen, was für die spätere Bedampfung mit einer metallischen Deckelektrode bzw. erst einer Farbstoffschicht und anschließendem Aufdampfen einer Deckelektrode Voraussetzung ist. Die Rückseite der Silberplatte beklebt man mit Tesafilm, nachdem ein kleines Loch am Plattenrand zum Aufhängen an der Elektrode gebohrt wurde. Die Zusammensetzung des Elektrolyten erfolgt nach Angaben von Sheppard und Mitarbeitern (53); sie besteht aus einer 5%-igen Lösung von Kaliumbromid unter Zusatz von 1,2% Bromwasserstoffsäure (p_H-Wert 0,92). Die elektrolytische Bromierung erfordert eine Trennung des Kathoden- vom Anodenraum mittels eines Stromschlüssels, wodurch vor allem die Acidität im Anodenraum während der Elektrolyse nicht durch OH^--Ionen aus dem Kathodenraum verändert wird. Ein kräftiger Stickstoffstrom aus einer Kapillare wälzt den Elektrolyten im Anodenraum um. Die Kathode bildet ein 2 cm^2 großes Platinblech. An einem durch das Plattenloch gefädelten Platindraht wird die Silberplatte als Anode in den Elektrolyten getaucht (Abbildung 12). Die Bromierung erfolgt bei einer Stromdichte von 30 mA/cm^2 unter Fernhaltung des direkten Sonnenlichts.

Zwecks Erzielung einer unzerklüfteten Oberfläche beträgt die Elektrolysedauer insgesamt drei Minuten, wobei jedoch nach einer Minute Elektrolysezeit die Silberbromidschicht durch heftiges Reiben mit Filtrierpapier poliert werden muß. Nach gründlichem Spülen mit destilliertem Wasser und Trocknung zwischen Filtrierpapier ist die Ag/AgBr-Anordnung der weiteren Bedampfung mit Farbstoff/Deckelektrode bzw. nur einer Deckelektrode zuführbar.

Die Kontaktfrage an der fertigen Zelle weicht von der Beschreibung unter 3.163 dadurch ab, daß hier nur eine Metall-

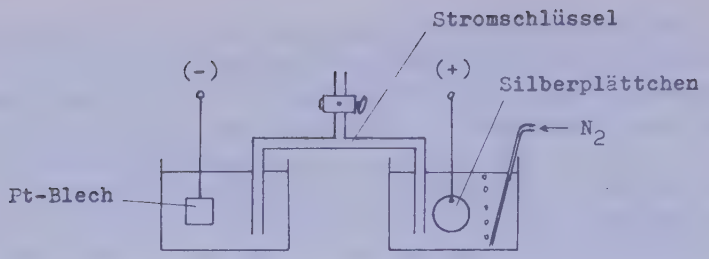
klemme den Kontakt zur Grundelektrode, also der Silberplatte, herstellt. Ein aus einem guten Isolator gefertigter zweiter federnder Bügel greift als Halter an der gegenüberliegenden Seite an. Der Kontakt zur Deckelektrode wird durch eine an der Seite des Isolatorbügels entlang geführte Metallfeder, deren eines Ende auf die Deckelektrode drückt, gewährleistet (Abbildung 13).

3.19 Herstellung von Farbstoff/Grenzschicht/Halbleiter-Zellen in strichförmiger Querfeldanordnung.

Bei dieser strichförmigen Querfeldanordnung befindet sich das Halbleitermaterial nicht im bestmöglichen Kontakt mit dem Farbstoff, sondern ist lediglich in einer schmalen Berührungszone mit dem Farbstoff verbunden (Abbildung 14). Nach Nelson (54) wird die Herstellung dieser Zellen dadurch möglich, daß man n-leitende CdS-Schichten zwischen zwei auf Glas aufgedampften Platinelektroden niederschlägt, durch Tempern an Luft hochohmig und photoaktiv formiert, dann das überschüssige CdS in der Nähe der einen Elektrode herausritzt und den Zwischenraum mit einem Farbstoff überbrückt. Es entsteht so ein System Elektrode/CdS/Farbstoff/Elektrode.

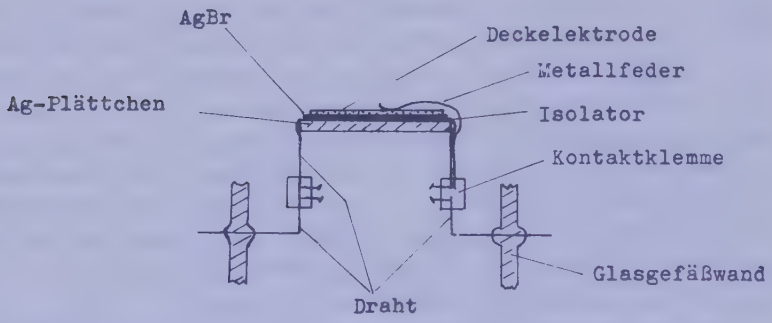
Gute Meßergebnisse liefert ein möglichst kleiner Elektrodenabstand. Der Spalt zwischen den Elektroden war anfangs 1 mm, nach zahlreichen Versuchen nur noch 0,3 mm breit, was sofort die schwierige Herstellung erkennen läßt, da sich zwei Substanzen nur in der Mitte dieser geringen Fläche gerade überlappen dürfen. Nur so kommt ein einwandfreier Kontakt zustande. Folgende zwei Herstellungsarten sind möglich:

a.) Aus der Oberfläche einer versilberten Glasplatte wird ein Strich von 1 mm Breite herausgeritzt. Blenden aus Glimmer oder Kupferfolie sind an zwei Punkten seitlich so aufgeklebt, daß die Hälfte des Striches und die eine Elektrode völlig, von der anderen Elektrode aber nur der äußere Teil abgedeckt ist. Das Aufdampfen des CdS bzw. CdSe erfolgt in der oben angegebenen Weise (Abbildung 15). Nach Abnahme der Blenden belegt man den substanzfreien Strich mit Farbstoff, entweder aus Lösung - hierbei laufen die Farbstoff-



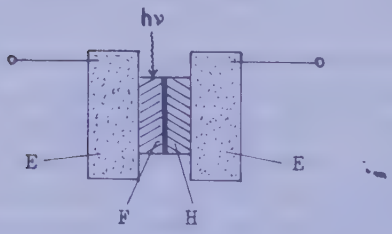
Anordnung zur elektrolytischen Bromierung der Ag-Plättchen

Abbildung 12



Halte- und Kontaktvorrichtung

Abbildung 13



Photoelement Farbstoff/anorganischer Halbleiter
E: Elektroden, F: Farbstoff, H: Anorganischer Halbleiter

Abbildung 14

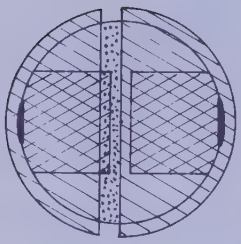
lösungen meist sofort infolge der verschiedenartigen Oberflächenmaterialien in die Breite und überdecken die ganze Zelle - oder nach erneutem Abblenden (mit Tesafilm angeklebte dünne Blenden aus Ölpapier) durch Aufdampfen, was zu sauberem Kontakt führt. Da geringste Unebenheiten im Blendenmaterial dem CdS-Dampf eine Streuung über den gesamten Zwischenelektrodenraum ermöglichen, empfiehlt sich Methode b als besonders geeignet.

b.) Diese Herstellungsart erlaubt den Elektrodenzwischenraum bis auf 0,3 mm zu verringern. Hierbei wird eine runde Glasplatte nur zur Hälfte mit Silber bedampft. Zur CdS-Bedampfung deckt man die Glasseite mit einer aufgeklebten und angepreßten Kupferfolie bis auf einen kleinen Spalt von etwa 0,15 mm Breite ab. Den CdS-Rand auf der Glasseite begradigt man durch vorsichtiges Nachritzen. Eine neue Blende wird dann so auf der Ag/CdS-Anordnung befestigt, daß nach der anschliessenden Silberbedampfung (2. Elektrode) ein Strich von 0,15 mm Breite für die Farbstoffschicht stehen bleibt, die dann wie bei a anzubringen ist (Abbildung 16).

3.191 Ersatz des CdS durch AgBr.

Der für AgBr/Farbstoff-Systeme erforderliche Silberbromidbelag muß nicht nur sehr feinkörnig und frei von Rissen sein, sondern auch auf Glas fest haften. Auf eine saubere Glasplatte wird hierzu ein Silberstrich aufgedampft (ca. 0,2 mm breit) und dieser 30 Minuten im Dunkeln in gesättigtes Bromwasser gelegt. Nach sorgfältigem Auswaschen und vorsichtiger Trocknung klebt man einen als Blende dienenden Ölpapierstreifen seitlich versetzt vom Silberbromid (Abbildung 17) und dampft die Silberelektroden auf. In den verbleibenden Glasspalt wird der Farbstoff wie vorstehend so aufgetragen, daß er nur wenig mit dem AgBr auf der einen und mit der Silberelektrode auf der anderen Seite überlappt; jedoch laufen Farbstofflösungen auch hier wieder in die Breite.

Abbildung 15

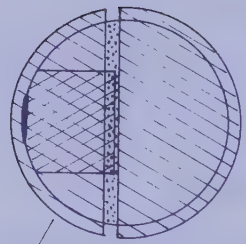


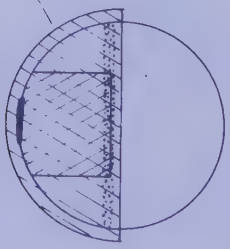
angeklebte Blenden

Silberschicht auf Glas

Leitsilber

Abbildung 16





CdS-Schicht

Herstellung der CdS/Farbstoff-Kombinationen

3.192 Ersatz des CdS durch AgJ.

Die Herstellung dieser Anordnung erfolgt wie bei 3.191. Der Silberstrich auf der Glasplatte wird zu Silberjodid umgesetzt, indem man dieses Plättchen in einen Saugfinger legt, einige Jodkristalle einfüllt, evakuiert und im Wasserbad 30 Minuten erwärmt. Das Auswaschen der Silberjodidschicht geschieht mit reichlich Alkohol.

3.2 Elektrische Meßanordnung bei Quer- und Längsfeldbelichtung.

3.21 Messung der Photoleitfähigkeit.

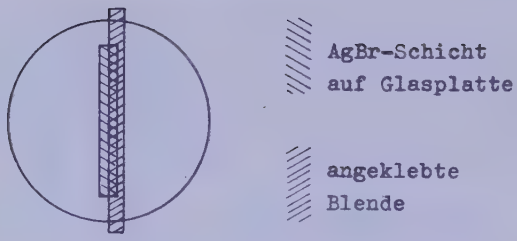
Zur Photoleitfähigkeitsmessung werden die beim Anlegen bestimmter Spannungen an den Farbstoffschichten durch Belichtung hervorgerufenen Stromänderungen mit einem Spiegelgalvanometer gemessen. Die in Abbildung 18 gezeigte elektrische Anordnung erlaubt gleichzeitig die Kompensation eventuell störender Dunkelströme.

Die an der Photozelle Ph liegende Saugspannung entnimmt man Pertrix-Anodenbatterien U_1 (0 - 600 Volt). Ein Schutzwiderstand R_1 (1 MOhm) sichert das Galvanometer G gegen etwaige Überschläge an der Photozelle. Der in Reihe zum Galvanometer geschaltete Stöpselwiderstand R_3 ermöglicht die Einstellung aperiodischer Ausschläge (55), der parallel geschaltete Stöpselwiderstand R_2 dient als Shunt. Der Schalter S_3 stellt die Verbindung zwischen dem jeweiligen Galvanometer und dem Stromkreis her.

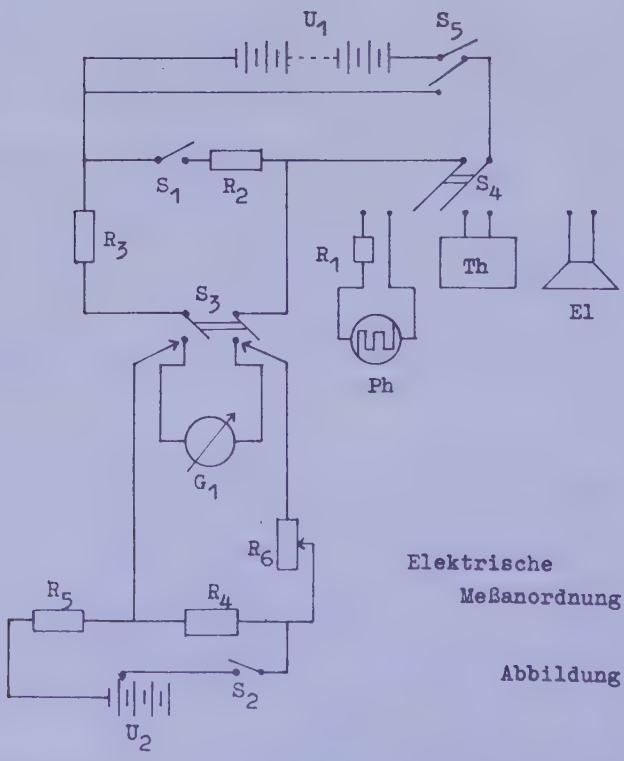
Der zum Kompensieren des Dunkelstroms erforderliche Strom in der Größenordnung von 10^{-6} A wird einer Batterie U_2 entnommen, deren Spannung stufenweise zwischen 4 - 8 Volt regulierbar ist. Eine geringe konstante Spannung von ca. 10^{-3} Volt, die man durch Spannungsteilung über die Widerstände R_4 und R_5 erhält, erzeugt mit dem Regelwiderstand R_6 die gewünschten Ströme. Bei direkter Schaltung an das jeweilige Galvanometer und richtiger Polung fließt ein dem Dunkelstrom entgegengerichteter Kompensationsstrom, so daß sich beide Ströme bei geschickter Einregulierung aufheben.

Durch den Umschalter S_4 lassen sich an Stelle der Photo-

Abbildung 17



Herstellung der Silberhalogenid/Farbstoff-Kombinationen



Elektrische
Meßanordnung

Abbildung 18

zelle Ph auch eine Thermosäule Th oder ein Photoelement El anschließen, so daß der durchgelassene und reflektierte Anteil der eingestrahlten Energie I_o ermittelt werden kann. Da diese Messungen keine Hilfsspannungen erfordern, schließt dann der Schalter S_5 den Stromkreis.

Folgende Geräte wurden zur Photostrommessung eingesetzt:

Zernicke-Galvanometer (G1):

Empfindlichkeit $C_i = 0{,}8 \times 10^{10}$ mm/A

Reduktionsfaktor $e = 1{,}3 \times 10^{-10}$ A/mm

Galvanometerwiderstand $R_G = 310$ Ohm

Multiflex-Galvanometer:

Reduktionsfaktor $e = 2{,}8 \times 10^{-9}$ A/mm

Multiflex-Galvanometer mit Schreiberanschluß:

Reduktionsfaktor $e = 2{,}0 \times 10^{-8}$ A/mm

Die Entfernung des Galvanometers G1 zum Spiegel betrug 5,10 Meter.

Sehr große Photoströme wurden mit einem Piko-Amperemeter (Fa. Knick/Berlin, Meßbereich 10^{-4} - 10^{-8} A) gemessen, das man direkt in einen aus Photozelle und Hilfsspannungsquelle bestehenden Stromkreis schaltet. Das Piko-Amperemeter arbeitet mit einem Röhrenverstärker von hoher Gegenkopplung und erlaubt Strommessungen an hochohmigen Meßobjekten. Die Betriebs- bzw. Saugspannung am Meßobjekt muß aber größer als 20 Volt sein.

3.22 Messung des Kurzschlußstroms an Photoelementanordnungen.

Die Ermittlung des Kurzschlußstroms erfolgt entweder mit dem Zernicke-Galvanometer G1 oder Multiflex-Galvanometer. Diese Geräte werden jeweils direkt ohne Zwischenschaltung von Widerständen mit der Photozelle verbunden.

3.23 Messung der Photospannung.

Die Messung der zum Teil geringen Photospannungen der anorganisch/organischen Photoelemente ist nur mittels elektrostatischer Meßgeräte möglich, da die zu messende Spannungsquelle nur wenig belastet werden darf. Von den drei Arten an Elektrometersystemen, nämlich mechanische, Röhren- und

Schwingkondensator-(elektronische) Elektrometer, wurde letzteres angewandt.

Solche Schwingkondensatorelektrometer wandeln die aufgebrachte Ladung in eine dieser Ladung proportionale Wechselspannung durch mechanische Energie um, was eine einfache Verstärkung in einem Wechselspannungsverstärker gestattet. Zur Anwendung kam das "elektronische Universalelektrometer FH 56" von der Firma Frieseke & Hoepfner in Erlangen.

Der Schwingkondensator ist ein Plattenkondensator, dessen Plattenabstand periodischen Schwankungen um einen Mittelwert unterworfen ist. Beim Gerät FH 56 wird eine Schwingmembrane im 1000-Hz-Rhythmus erregt und die resultierende 1000-Hz-Wechselspannung in einem Wechselspannungsverstärker so verstärkt, daß sie nach phasenempfindlicher Gleichrichtung ein Drehspulanzeigeinstrument aussteuert. Die Anzeige ist proportional der Ladung des Schwingkondensators bzw. der Ladespannung.

Das Gerät erlaubt die direkte Spannungsmessung, Spannungsmessung mit Kompensation, Strommessung durch Parallelschaltung entsprechender Hochohmwiderstände und Widerstandsmessung (zwischen 10^{8} - 10^{16} Ohm) über eine Reihenschaltung des unbekannten Widerstands mit einer äußeren Spannungsquelle (1 - 100 Volt) und den parallelschaltbaren Hochohmwiderständen. Die Registrierung der Meßergebnisse erfolgt über einen Metrawattschreiber. Zur Messung der Photospannung der verschiedenen Systeme wird der Meßkopf des Gerätes über Abschirmkabel mit der abgeschirmten Spannungsquelle, also mit der Photozelle verbunden und eventuell im Dunkeln gebildete Spannungen kompensiert.

Technische Daten:

Kleinste nachweisbare Spannung: 0,1 mV

Kleinster nachweisbarer Strom : 1×10^{-15} A

Spannungsbereich: 10 / 100 / 1000 mV

Kompensatorbereich: 10 - 100 mV in 10 mV-Stufen

Meßgenauigkeit: 1 - 1,5% vom Vollausschlag.

3.24 Widerstandsmessung.

Je nach Höhe des Widerstands kam entweder das vorstehend beschriebene Elektrometer FH 56 oder ein gewöhnlicher Leitfähigkeitsmesser, der in der Hauptsache aus einer Wheatstone'schen Brücke besteht, die wahlweise mit 50 oder 3000 Hz gespeist werden kann, zur Anwendung.

3.3 Belichtungsapparatur.

Als Lichtquelle dient eine 1000 Watt Glühlampe von Osram O. Mittels eines Schiebewiderstands R (200 Ohm) und eines Voltmeters ist die Betriebsspannung regulierbar, so daß einmal die Netzspannungsschwankungen ausgleichbar sind, zum anderen aber auch intensitätsärmeres Licht erhalten werden kann. Ein Linsensystem L bildet den Glühlampenfaden als Fleck mit gleicher Intensitätsverteilung auf der Farbstoffschicht ab. Schwierig ist es, spektralreines Licht hoher Intensität zu erhalten. Die prismatische Lichtzerlegung mit Monochromatoren liefert zwar sehr spektralreines Licht eines schmalen Wellenlängenbereiches, jedoch ist die nutzbare Belichtungsfläche meist sehr klein und intensitätsschwach.

Dagegen ist eine spektrale Lichtzerlegung mit Filtern nur verhältnismäßig grob zu erreichen. Sie erweist sich allerdings als sehr vorteilhaft, wenn man an die spektrale Reinheit nicht zu hohe Anforderungen stellt und möglichst hohe Lichtstärke benötigt. Aus diesen Gründen wird der gewünschte Spektralbereich aus dem Glühlampenspektrum durch ein Christiansenfilter Chr ausgeblendet. Die geforderten Wellenlängen werden im thermostatisch geregelten Wasserbad W eingestellt. (Vgl. Tabelle 1).

Die lichtdicht gebaute Apparatur enthält zahlreiche Blenden zur Vermeidung von Bildfehlern. Im Blechgehäuse B steht das Gefäß, welches die Photozelle Z aufnimmt (Abbildung 19). Zwei mit Picein aufgekittete planparallele Glasplatten verschließen es. Der Kontakt zur Rasterzelle wird über Leitsilberanstrich, die Federklemmen F, die Kontaktklemmen K und die bei B eingeschmolzenen Leitungsdrähte hergestellt.

Tabelle 1

T °C	Å	T °C	Å	T °C	Å
11	7420	21	5870	31	5090
12	7220	22	5765	32	5035
13	7035	23	5675	33	4985
14	6850	24	5580	34	4935
15	6650	25	5495	35	4890
16	6500	26	5420	36	4845
17	6355	27	5345	37	4805
18	6220	28	5275	38	4765
19	6095	29	5215	39	4725
20	5980	30	5150	40	4690

Zur Messung im Vakuum werden die Photozellen in das Gefäß eingebaut und mit dem Pumpstand, bestehend aus Öl- und Hg-Diffusionspumpe, verbunden. Die eingestrahlte (I_o) und durchgelassene Energie (I_D) ist zu ermitteln, indem man die Photozelle durch eine Thermosäule ersetzt, während die Reflexionsmessung (I_R) in der Ulbrichtkugel U ausgeführt wird. Ein eingeschobener Spiegel lenkt hierbei den von der Glühlampe einfallenden Lichtstrahl um 45^o ab (Abbildung 20).

3.4 Energiemessung.

Unter der Quantenausbeute φ versteht man den aus der Anzahl pro sec. auslösbarer Photoladungsträger N_e (Elektronen, Defektelektronen) und der Zahl der in einer Sekunde absorbierten Lichtquanten N_q gebildeten Quotienten

$$\varphi = N_e / N_q .$$

Der Zähler N_e des Quotienten folgt aus dem lichtelektrischen Sättigungsstrom $I_{max.}$ nach

$$N_e = \frac{I_{max.} \text{ (Ampere)}}{1{,}602 \times 10^{-19} \text{ Cb}} \quad \text{und}$$

der Nenner N_q aus:

$$N_q = \frac{\text{Pro 1 sec absorbierte Energie in Erg}}{h\nu} .$$

Die von einer Farbstoffschicht absorbierte Energie erhält man, wenn von der gesamten eingestrahlten Energie I_o der reflektierte Anteil I_R und der durchgelassene Teil I_D abgezogen wird:

$$I_A = I_o - (I_D + I_R)$$

Zur Ermittlung der Quantenausbeute φ muß also in getrennten Messungen I_o, I_D und I_R bestimmt werden, um die Zahl der in einer Sekunde absorbierten Lichtquanten N_q zu erhalten.

3.41 Bestimmung der eingestrahlten Energie I_o.

An Stelle des Zellengefäßes enthält die Belichtungsapparatur der Abbildung 19 zur Bestimmung von I_o eine Flächenthermosäule nach B. Lange - siehe Meßschaltung der Abbildung 21 -, die mittels einer Hefnerkerze geeicht wurde. Bei der Messung wird vor die Thermosäule eine Glasplatte gestellt und der durch den Filterlichteinfall verursachte Ausschlag am Galvanometer abgelesen.

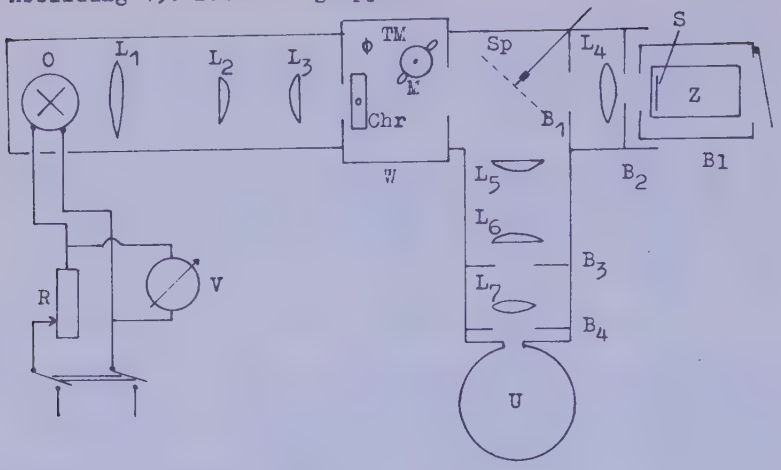
3.42 Bestimmung der durchgelassenen Energie I_D.

Die unter 3.41 vor der Thermosäule stehende Glasplatte ist hier mit der zu untersuchenden Farbstoffschicht bedeckt, so daß sich am Galvanometer ein verringerter Ausschlag einstellt.

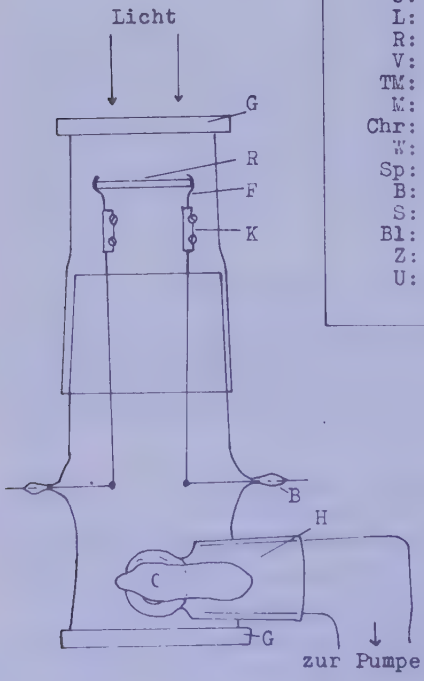
3.43 Bestimmung des reflektierten Anteils I_R.

Mit Hilfe der Ulbricht-Kugel ist die Messung des reflektierten Anteils der eingestrahlten Energie auszuführen (Abbildung 22). Die von der auf der Innenseite der Hohlkugel (Ø 50 cm) aufgetragenen $MgCO_3$/Gelatine-Schicht reflektierte Strahlung erzeugt eine ihrer räumlichen Stärke proportionale

Abbildung 19: Belichtungsapparatur



O: Glühlampe
L: Linsen
R: Widerstand
V: Voltmeter
TM: Thermometer
M: Rührmotor
Chr: Christiansenfilter
W: Thermostat
Sp: Spiegel
B: Blenden
S: Farbstoffschicht
Bl: Blechgehäuse
Z: Glasgefäß für Rasterzelle
U: Ulbricht-Kugel



G: Mit Picein aufgekittete Glasplatten
F: Federklemmen
K: Kontaktklemmen
B: Einschmelzungen der Leitungsdrähte
H: Vakuumhahn
R: Rasterzelle mit Farbstoffschicht

Zellengefäß Z (siehe Abbildung 19)

Abbildung 20

Flächenhelligkeit der inneren Kugeloberfläche, deren Messung mit einer Selen-Photozelle von B. Lange und dem Spiegelgalvanometer G1 vorgenommen wird. Als Bezugssubstanz dient ein MgO-Plättchen, dessen Reflexion 96% beträgt. Die durch Reflexion an der Farbstoffschicht erhaltenen Ausschläge sind auf diesen MgO-Wert zu beziehen. Korrekturen müssen erst dann angebracht werden, wenn die Farbstoffschichtdicke so gering ist, daß die Unterlage einen Reflexionsfehler verursacht.

3.5 Nachweis des Dotierungseffekts mittels der UR-Spektroskopie.

Die Spektren werden mit einem selbstabgleichenden IR-Spektrophotometer, das auf dem Zweistrahlprinzip mit optisch-mechanischer Verhältnisbildung arbeitet (Firma Leitz, Wetzlar), aufgenommen (56, 57). Direkt am Wechselstromnetz ist der als Lichtquelle dienende Nernst-Stift über einen Spannungskonstanthalter angeschlossen. Ein rotierender Moderatorspiegel gibt abwechselnd die beiden Strahlenwege frei. Die Lichtschwächung des Vergleichsstrahls erfolgt durch eine Zweibackenblende in der Art, daß sich beim Zusammenziehen der Blende der Lichtbündelquerschnitt in Richtung der Basisbreite des Prismas kaum ändert. Die Durchlässigkeit einer im Probenstrahl befindlichen Substanz wird direkt registriert, was durch die Kopplung der Auslenkung des Schreibstifts mit der Öffnung der Blende möglich ist. Der Monochromator ist in der Littrow-Anordnung ausgeführt, d.h. in der heute zunehmend üblichen Verwendung von Hohlspiegeln, statt der für eine scharfe Abbildung im Austrittsspalt für alle Wellenlängen notwendigen achromatischen Linsen. Das Prisma besteht aus NaCl, für erhöhte Auflösung kann es durch ein Gitter ersetzt werden. Zur Vermeidung kurzwelliger Streustrahlung fällt das aus dem Monochromator austretende Licht auf einen Spezialspiegel, der oberhalb 9 μ eingeschaltet wird und weiter über einen Kugelspiegel auf das Thermoelement. Das registrierbare Spektrum von 1 - 15 μ läßt sich durch eine Getriebeschaltung bis auf einen dreifach vergrößerten Wellen-

längenmaßstab dehnen.

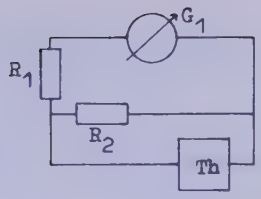
Die Farbstoffschicht wird wie vorn beschrieben auf KBr-Preßlinge (Herstellung: Getrocknetes KBr-Pulver preßt man hydraulisch in einen Messingring, wodurch dünne und durchscheinende Plättchen entstehen) aufgebracht. Die Dotierung erfolgt ebenfalls in vorstehender Weise. Die Halterung für den Messingring mit KBr/Substanz ist aus Abbildung 23 ersichtlich. Sie besteht im Wesentlichen aus zwei ineinander steckenden Kunststoffzylindern, deren Bohrungen so bemessen sind, daß der Querschnitt des Lichtstrahlenbündels nicht eingeengt wird. Dieser Halter paßt in ein evakuierbares Glasgefäß, dessen beide Seiten durch mit Picein aufgekittete NaCl-Platten verschlossen sind. Die Größe des Behälters ist so knapp bemessen, daß eine Beeinträchtigung des Probenstrahlengangs ausscheidet.(Abbildung 24)

4. Meßergebnisse.

4.1 Strukturabhängigkeit.

Um einen Einblick in eine eventuelle strukturelle Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit von Farbstoffen zu erhalten, wurde eine größere Anzahl von Merocyaninen unter gleichen Bedingungen auf ihr lichtelektrisches Verhalten hin untersucht. In der folgenden Tabelle sind die Farbstoffe ähnlicher Struktur zu Gruppen zusammengefaßt und in der letzten Spalte dieser Tabelle die bei 360 Volt Spannung gemessenen Photoströme aufgeführt(bei 7 Hefner-Kerzen).

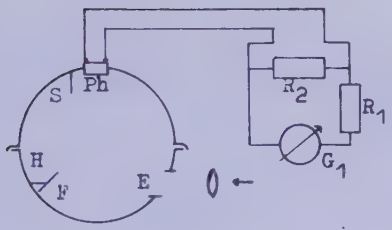
Wie die Tabelle erkennen läßt, sind innerhalb der einzelnen Farbstoffgruppen mehr oder weniger ausgeprägte strukturelle Abhängigkeiten vorhanden; auf diese wird in der Diskussion näher eingegangen.



G_1: Galvanometer
Th: Thermosäule

Schaltung der Thermosäule

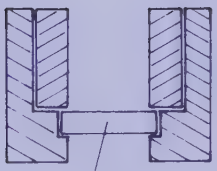
Abbildung 21



Ph: Photozelle
E: Öffnung
H: Haltevorrichtung für F
F: Farbstoffschicht
S: Schirm
G: Galvanometer

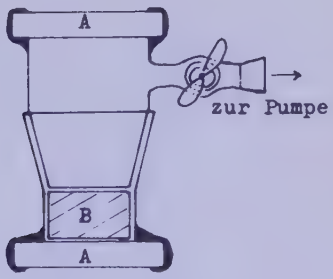
Anordnung der Ulbricht-Kugel

Abbildung 22



Messingring mit KBr-Preßling + Farbstoffschicht

Abbildung 23

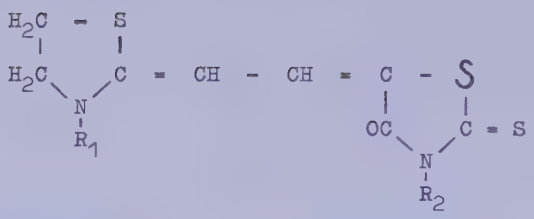


A: Mit Picein aufgekittete NaCl-Platte
B: Haltevorrichtung der Abbildung 23

Abbildung 24

Tabelle 2

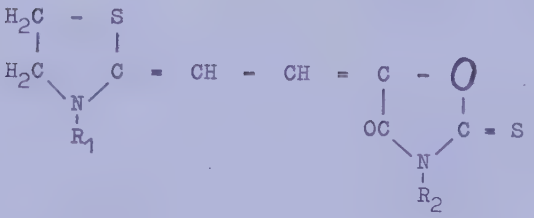
A.)



(siehe Formel B.)

Farbstoff Nr.	R_1	R_2	$I_{Phot.}$ (10^{-10} A)
10	$-CH_3$	-Allyl	98
3	"	$-CH_3$	71,5
8	"	$-C_2H_5$	64
4	"	$-CH(CH_3)_2$	10,5
9	"	$-C_6H_4-OC_2H_5$	3,2
.....			
15	$-C_2H_5$	-Allyl	51
14	"	$-C_2H_5$	45,5
2	"	$-CH_2COOH$	40
16	"	$-CH(CH_3)_2$	14
17	"	$-C_6H_4-OC_2H_5$	2,6
1	"	$-C_6H_5$	1,3

B.)



(siehe Formel A.)

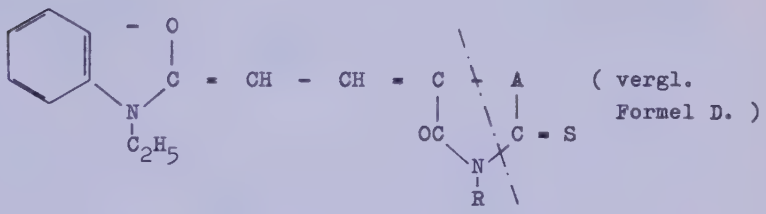
Farbstoff Nr.	R_1	R_2	$I_{Phot.}$ (10^{-10} A)
6	$-CH_3$	$-C_2H_5$	94
7	"	$-CH_3$	7,8

Fortsetzung Seite 37.

Fortsetzung von Seite 36.

Farbstoff Nr.	R_1	R_2	$I_{Phot.}$ (10^{-10} A)
13	$-CH_3$	-Allyl	4
.....			
18	$-C_2H_5$	$-C_6H_5$	< 0,1
19	"	-Allyl	< 0,1

C.)

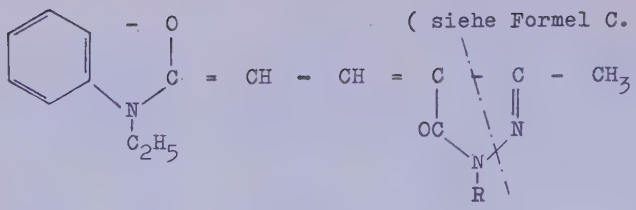


(vergl. Formel D.)

Farbstoff Nr.	A	R	$I_{Phot.}$ (10^{-10} A)
29	O	$-CH_3$	2300
28	"	$-C_2H_5$	9
35	"	-Allyl	0,5
.....			
32	S	-H	900
33	"	$-CH_2COOH$	800
30	"	$-CH_3$	195
31	"	-Allyl	13
25[x]	"	$-C_6H_5$	8
.....			
26	NH	$-C_6H_5$	39
34	"	-Allyl	2,6

x) Siehe Formel D, Farbstoff Nr. 27 (R: $-C_6H_5$)

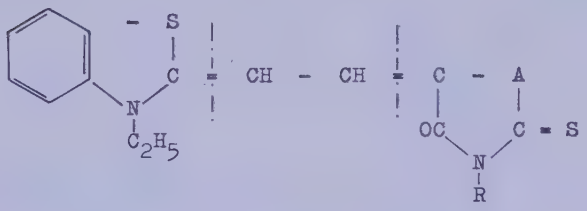
D.)



(siehe Formel C.)

Farbstoff Nr.	R	$I_{Phot.}$ (10^{-10} A)
27	$-C_6H_5$	0,1

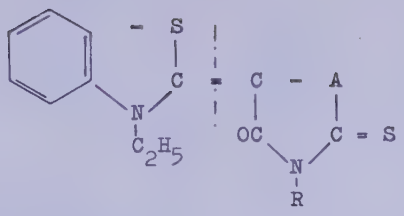
E.)



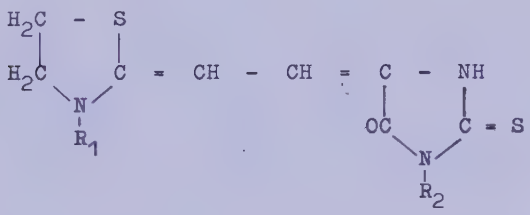
(siehe Formel F.)

Farbstoff Nr.	A	R	$I_{Phot.}$ (10^{-10} A)
36	O	-Allyl	29
37	"	$-C_6H_5$	0,5
.....			
FX 79	S	$-CH_3$	50000
Agfa 10 x)	"	$-C_2H_5$	19ooo
38	"	$-C_6H_5$	320
FX 78	"	$-CH(CH_3)_2$	29

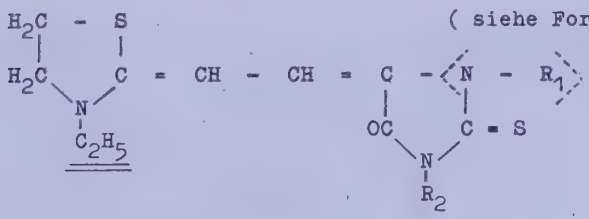
x) Siehe Formel F, Agfa 9

F.)  (siehe Formel E.)

Farbstoff Nr.	A	R	$I_{Phot.}$ (10^{-10} A)
Agfa 9	S	$-C_6H_5$	69

G.) 

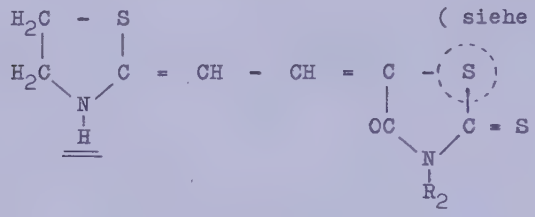
Farbstoff Nr.	R_1	R_2	$I_{Phot.}$ (10^{-10} A)
11	$-CH_3$	-Allyl	13
5	"	$-C_6H_5$	1,6
.....			
20	$-C_2H_5$	-Allyl	0,5

H.)  (siehe Formel I.)

Farbstoff Nr.	R_1	R_2	$I_{Phot.}$ (10^{-10} A)
22	$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	63
23 x)	$-CH_3$	$-CH_3$	12
24	$-C_6H_4OH$	$-C_6H_5$	12

x) Siehe Formel I, FX 4

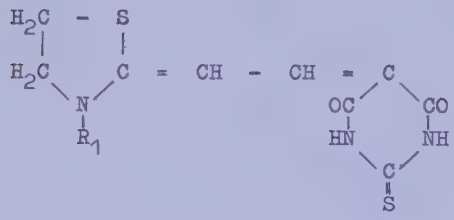
I.)



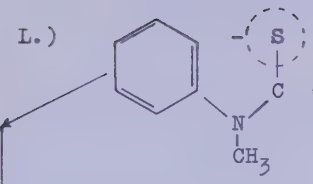
(siehe Formel H.)

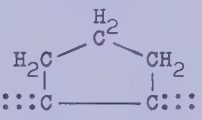
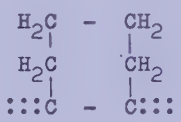
Farbstoff Nr.	R_2	$I_{Phot.}$ (10^{-10} A)
FX 4	$-CH_3$	35

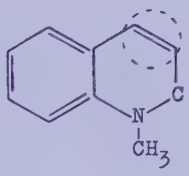
K.)



Farbstoff Nr.	R_1	$I_{Phot.}$ (10^{-10} A)
12	$-CH_3$	< 0,1
21	$-C_2H_5$	< 0,1

L.)  (siehe Formel M.)

Farbstoff Nr.	A	$I_{Phot.}$ (10^{-10} A)
Rue 54/3	:::CH - CH:::	17
Rue 525/4		/
Rie 510/2		/

M.)  (siehe Formel L.)

Farbstoff Nr.	A	$I_{Phot.}$ (10^{-10} A)
Rue 326	:::CH - CH:::	108

4.2 Allgemeine lichtelektrische Eigenschaften der in Tabelle 2 untersuchten nichtionogenen Farbstoffe.

In den folgenden Abbildungen und Tabellen sind einige Meßergebnisse angeführt, die erkennen lassen, daß sich die Photoleitfähigkeit der nichtionogenen Farbstoffe nicht von der der übrigen organischen Farbstoffe unterscheidet. Man erkennt eine Abhängigkeit der Photoströme von der Spannung und der Lichtintensität, sowie einen ziemlich raschen Einsatz der Photoleitfähigkeit bei Belichtung und eine Konstanz der Photoleitfähigkeit bei langen Belichtungszeiten.

Die Farbstoffe Nr. 1 - 38 wurden alle auf die gleiche rhodiumverspiegelte Quarzplatte mit rasterförmigen Elektroden aufgedampft (Elektrodenabstand = 0,1 mm; gesamter Elektrodenzwischenraum = 0,37 cm^2). Lediglich bei den Phthalocyaninen mußten Silberrasterzellen angewandt werden, da diese festhaftenden Farbstoffschichten ohne Zerstörung der Zellen nicht zu entfernen sind (Elektrodenabstand 0,1 mm; gesamter Elektrodenzwischenraum = 0,3 cm^2).

Angemerkt sei, daß sich der Photostrom

$$I_{Phot.} = I_{Hell} - I_{Dunkel},$$

der bei bekannter angelegter Spannung durch die Schicht fließt, unter Berücksichtigung der Schichtabmessungen in die entsprechende Leitwertserhöhung umrechnen läßt.

4.21 Intensitätsabhängigkeit.

Zur Messung der Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit von der Belichtungsintensität wurden die auf einem Rhodiumraster liegenden Farbstoffschichten mit gefiltertem Licht (λ = 5980 Å) bestrahlt. Es kam jeweils der bei einer Belichtungsdauer von 3 Sekunden auftretende Photostrom, der in einigen Fällen bereits einen Maximalwert darstellt (siehe Abschnitt

4.22) zur Messung (Formeln siehe Tabelle 2).

Tabelle 3

$I_{Phot.}$ = f (Belichtungsintensität)

Hilfsspannung = 360 V (bei Farbst. Nr. 32 = 240 Volt
bei Farbst. Nr. 38 = 400 Volt)
λ = 5980 Å

Farbst. Nr.	Nr.d. Kurve	Intensität in HK 0,2	0,7	1,5	2,3	3,4	4,8	6,8	7,1	
2	1	-	1,3	4	5	8	9	13	13	
3	2	-	1,3	4	6,5	9	13	20	20	x
14	3	-	8	13	18	27	36	46	46	10^{-10}
29	4	70	150	350	600	1000	1500	2100	2300	A
32	5	6,5	16	31	43	63	98	123	136	
36	6	1,3	4	8	12	18	27	36	40	
38	7	45	100	170	260	360	530	680	800	

4.22 Spannungsabhängigkeit (Formeln siehe Tabelle 2).

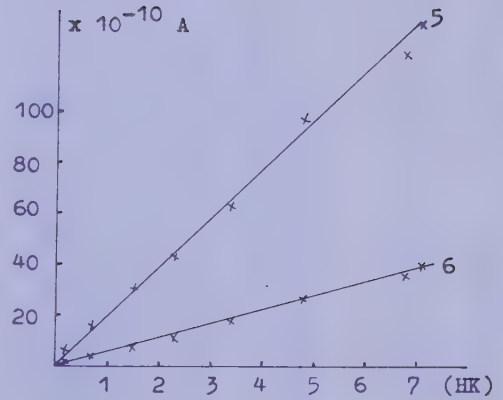
Tabelle 4

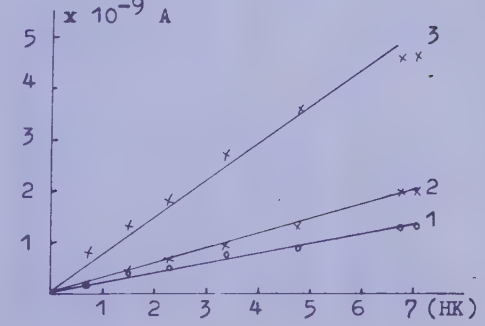
$I_{Phot.}$ = f (Spannung)

Belichtungszeit = 3 sec, die Kurven Nr. 1-3 und 5a wurden mit Filterlicht (λ = 5980 Å, 6,8 HK) erhalten. Sonst wurde mit weißem Licht bestrahlt.

Farbst. Nr.	Nr.d. Kurve	angelegte Spannung in Volt 20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	
2	1					2			4		5	x
3	2			1		4		5			9	10^{-10}
10	3						5		8		13	A
14	4			2	3	4	5		9		13	
29	5	10	32	78	100	148	200	212	305			
"	5a	1	4	7	10	18	30		43	47		

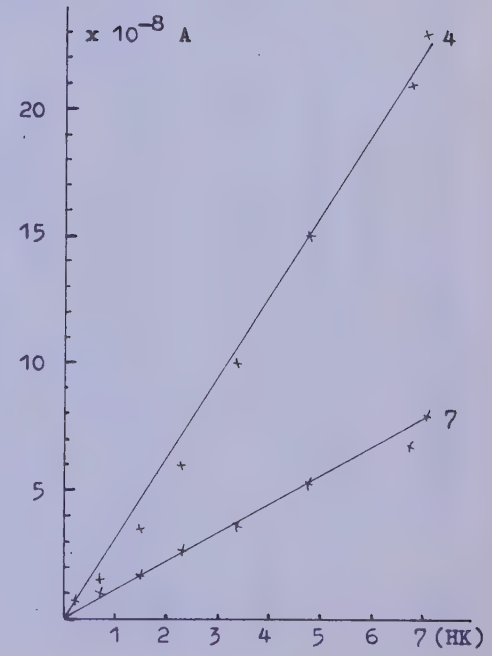
Fortsetzung Seite 45.





$I_{Phot.} = f$ (Belichtungsintensität)

Abbildung 25



Fortsetzung von Tabelle 4.

Farbst. Nr.	Nr.d. Kurve	angelegte Spannung in Volt 20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
30	6	1	3	7	9	13	18		30		45
32	7	3	8	16	26	35	52	84	97		135
33	8	4	8	13	19	26	39		78		
36	9						3				5
38	10	1	4	8	12	18	26		43		72

x 10^{-10} A

Farbst. Nr.	Nr.d. Kurve	angelegte Spannung in Volt 240	280	300	320	360	400	480
2	1	8	12	13	14	18		
3	2	13	16		22	27		
10	3	19	27		34	43		
14	4	18				45		
29	5							
"	5a							
30	6	71		125		195		
32	7	188						
33	8							
36	9	9		16		29	42	70
38	10	109			242	320		

x 10^{-10} A

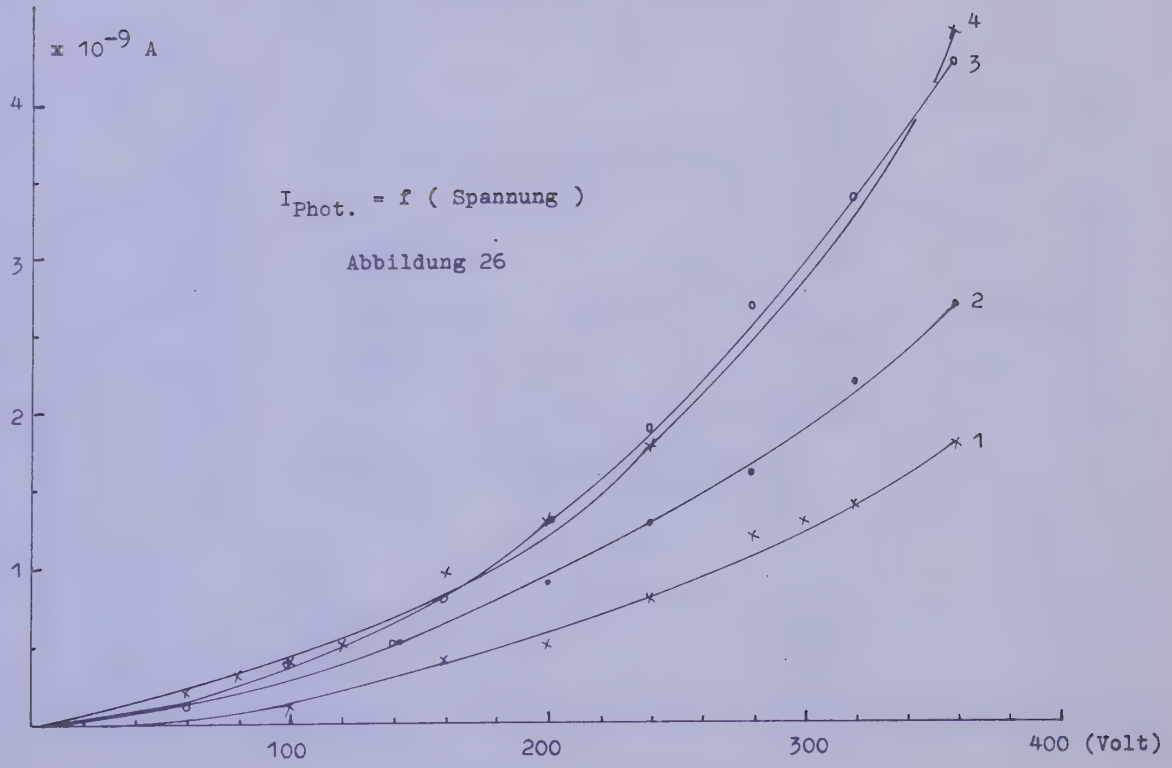
Farbstoff	Nr.d. Kurve	angelegte Spannung in Volt 1	2	3	5	6	10	15	20
Cu-Phthalocyanin	11	2	3	4	5		12		21
Phthalocyanin	12			4		7		16	

Farbstoff	Nr.d. Kurve	angelegte Spannung in Volt 21	30	40	50	60	70	80	100	120
Cu-Phthalocyanin	11		35	45	57	68	82			
Phthalocyanin	12	25		55		88		130	176	220

x 10^{-10} A

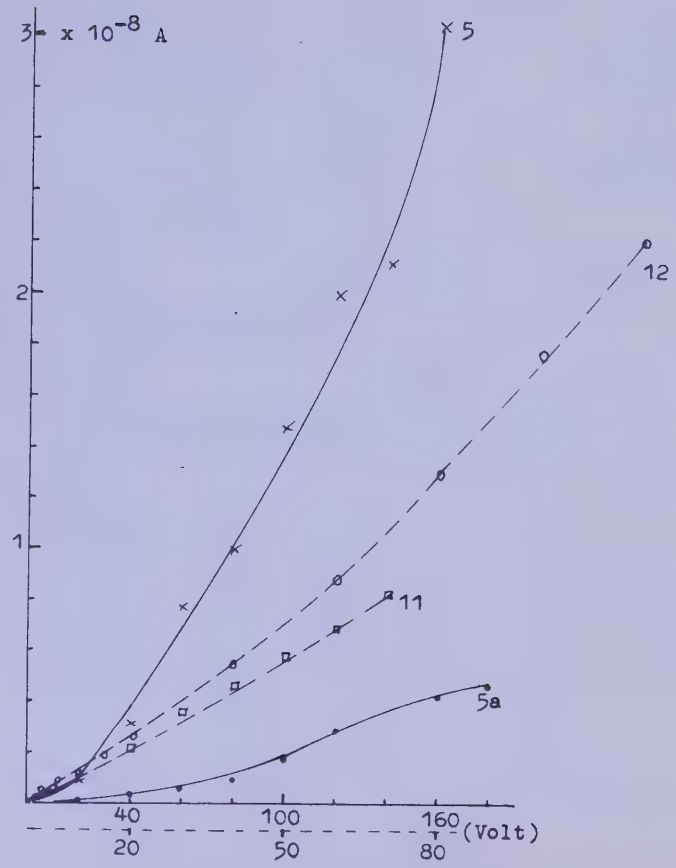
4.23 Sauerstoffabhängigkeit.

Wie bereits in der Einleitung angeführt wurde, kann durch Messung der Sauerstoffabhängigkeit der Dunkel- und Photo-



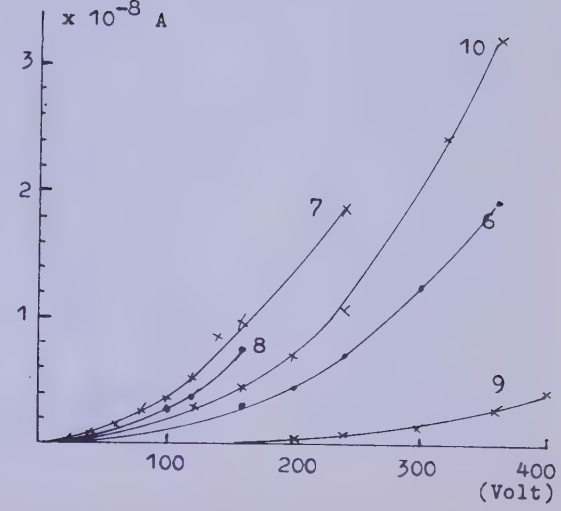
$I_{Phot.}$ = f (Spannung)

Abbildung 26



$I_{Phot.} = f$ (Spannung)

Abbildung 26



leitfähigkeit ein Einblick in das Photoleitfähigkeitsverhalten von Photoleitern gewonnen werden. Da auf Grund einzelner Untersuchungen - Noddack, Meier und Haus (50) - die Merocyanine als Sauerstoffleiter (d.h. p-Leiter) eingestuft wurden, sollte die Frage geprüft werden, ob diese Eigenschaften auch bei den bisher nicht untersuchten Farbstoffen zu beobachten sind (Formeln siehe Tabelle 2).

Tabelle 5

$I_{Phot.} = f (p_{O_2})$

Belichtungszeit = 3 sec (weißes Licht), Hilfsspannung = 360 Volt (bei Kurve Nr. 3 = 240 Volt).

Farbst. Nr.	Nr.d. Kurve	10^{-2} // 30	50	100	300	500	700	
		Sauerstoffdruck in mm Hg						
10	1	52 96	117	134	169	165	210	
15	2	54 69	77	78	86	90	95	x 10^{-10} A
32	3	130	273	310		332	332	
33	4	1100	2000	2100	2700	3000	3700	
36	5	40	60	65	81	94	104	
38	6	530	950	1030	1230	1600	1650	

4.24 Abhängigkeit von der Belichtungszeit.

Tabelle 6

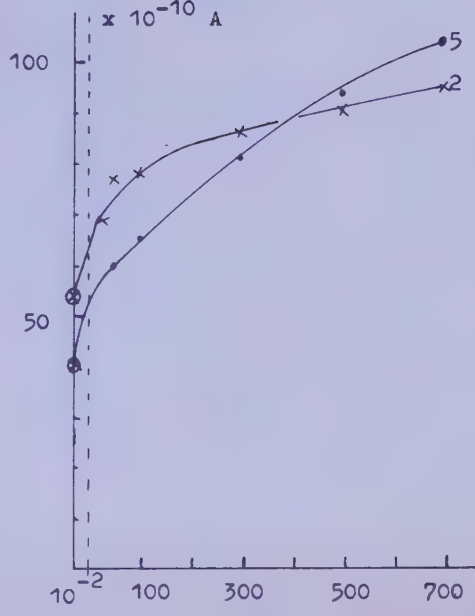
$I_{Phot.} = f$ (Belichtungszeit)

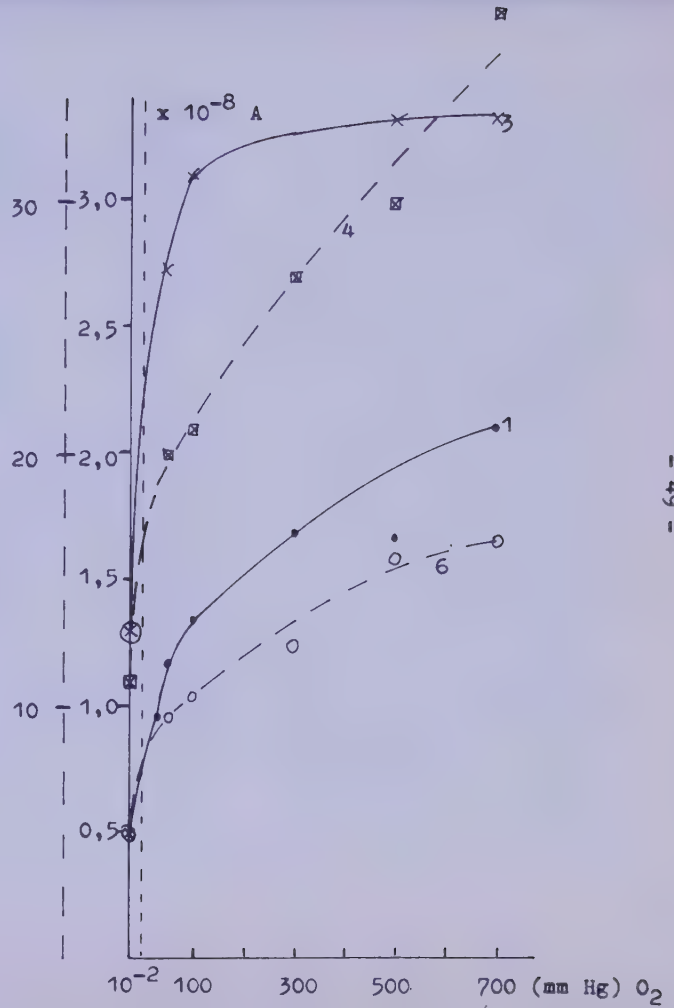
Die Farbstoffe Nr. 2 und 3 wurden mit Filterlicht (Intensität 6,8 HK, λ = 5980 Å), die Farbst. 36 u.38 mit weißem Licht bestrahlt. Hilfsspannung = 360 V (bei Kurve 4 = 480 Volt).

Farbst. Nr.	Nr.d. Kurve	3	15	30	45	60	90	120	
		Belichtungszeit in sec							
2	1	13	13	13	13	13	13	13	x 10^{-10} A
3	2	20	23	23	23	23	23	23	
36	3	30	35	36,5	38	39			
38	4	1150	1400	1550	1650	1680			

$I_{Phot.} = f(p_{O_2})$

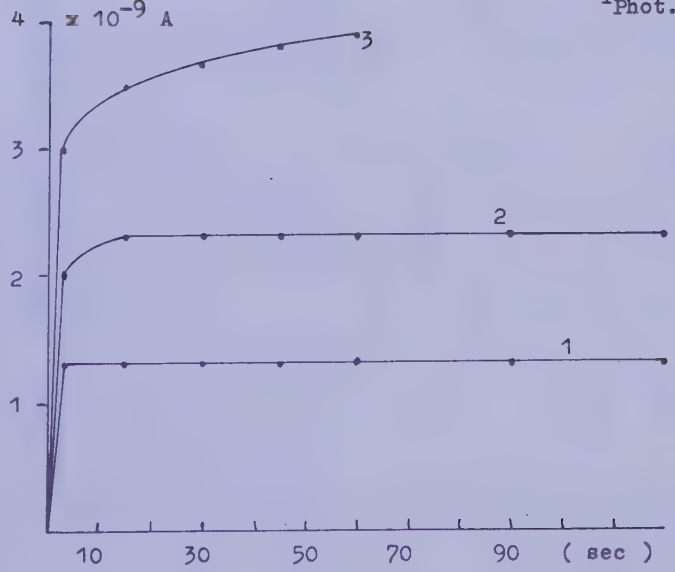
Abbildung 27

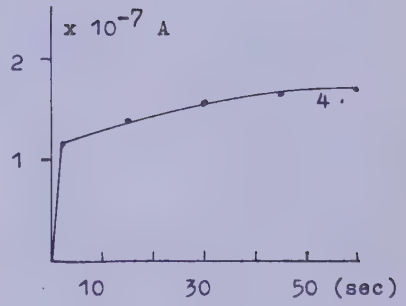




$I_{Phot.}$ = f (Belichtungszeit)

Abbildung 28





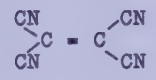
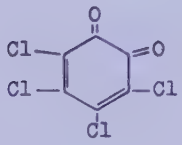
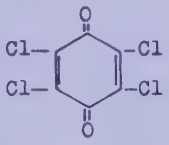
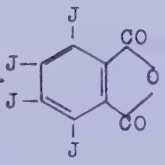
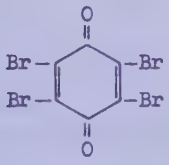
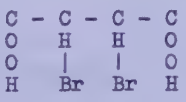
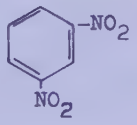
4.3 Dotierung.

An Merocyaninfarbstoffen und Phthalocyaninen soll untersucht werden, ob durch eine Dotierung die Photoleitfähigkeit verändert werden kann. Folgende Farbstoffe, die alle der Gruppe der p-Leiter angehören, wurden untersucht:

Merocyanin Nr. 20	Merocyanin Agfa 10
" Nr. 26	" FX 4
" Nr. 30	" Rue 54/3
" Nr. 36	" Rue 525/4
" Nr. Agfa 9	Phthalocyanin

Die in Tabelle 7 zusammengestellten Verbindungen, welche sich durch Elektronen-Acceptor-Eigenschaften auszeichnen, kamen als Dotierungsmittel zur Anwendung:

Tabelle 7

Verbindung	Formel	Verbindung	Formel
Jod		Tetracyano-äthylen	
o-Chloranil		p-Chloranil	
Tetrajod-phthalsäure-anhydrid		p-Bromanil	
Dibrombern-steinsäure		m-Dinitro-benzol	

An einer Reihe organischer Feststoffe rufen diese Verbindungen erhebliche Änderungen der elektrischen Dunkel- und zum Teil auch der Photoleitfähigkeit hervor.

4.31 Erhöhung der Photoleitfähigkeit.

Die Photoleitfähigkeit ist durch Zugabe von Spuren der genannten Elektronenacceptoren um das 5 - 1700-fache zu erhöhen, was in Tabelle 8 an einigen Farbstoffen gezeigt wird. Zum Vergleich sind die von Kearns, Tollin und Calvin (58, 59) an Phthalocyaninen gemessenen Photoleitfähigkeitserhöhungen durch o-Chloranil-Spuren angegeben.

Tabelle 8

Farbstoff	/ Dotiert mit	/ F= $\frac{I_{Phot.dot.}}{I_{Phot.undot.}}$
Agfa 9	Dibrombernsteinsäure	60
Agfa 10	o-Chloranil	60
	Tetrajodphthalsäureanhydrid	50 - 100
	Jod	1750
	m-Dinitrobenzol	7
Nr. 30	Jod	160
	o-Chloranil	150
	p-Chloranil	6
	Tetrajodphthalsäureanhydrid	15
	Dibrombernsteinsäure	5
Nr. 36	o-Chloranil	50
Rue 54/3	Jod	25
	o-Chloranil	40
	Tetrajodphthalsäureanhydrid	100
	Dibrombernsteinsäure	100
	(Rhodamin B	-)
Phthalocyanin	Tetracyanoäthylen	120 (400)[x.]
	o-Chloranil	(5×10^4) [x.]
Rhodamin B	o-Chloranil	-
	Jod	-

x.) nach Kearns, Tollin u. Calvin

Bei der Dotierung mit Jod muß darauf hingewiesen werden, daß längere Pumpzeiten den Dotierungseffekt wieder erniedrigen, da anscheinend laufend Jodspuren abgesaugt werden.

4.32 Konzentrationsabhängigkeit.

Der Dotierungseffekt ist von der Menge des Dotierungsmittels abhängig, wie die folgenden Kurven zeigen. Jedoch wird die Photoleitfähigkeit wieder verringert und die Dunkelleitfähigkeit stark erhöht, wenn die Konzentration wesentlich größer als zur Sättigung der Photoleitung erforderlich ist.

Tabelle 9

$I_{Phot.}$ = f (Konzentration des Dotierungsmittels)

Merocyanin Nr. 30, Hilfsspannung = 40 V, weißes Licht

Dotierungsmittel: o-Chloranil

Konzentration / ($x10^{-7}$ Mol)	$I_{Phot.}$ / ($x10^{-8}$ A) //	Konzentration / ($x10^{-7}$ Mol/cm^2)	$I_{Phot.}$ ($x10^{-8}$ A)
-	0,01	4,8	1,56
0,8	0,1	5,8	1,75
1,6	0,27	6,8	2,15
2,0	0,44	7,8	2,68
2,4	0,60	8,8	2,68
2,8	0,70	9,8	2,73
3,2	1,04	10,8	2,82
4,0	1,24	12,8	2,73
		13,8	2,86

Tabelle 10

$I_{Phot.}$ = f (Konzentration des Dotierungsmittels)

Merocyanin Nr. 30, Hilfsspannung = 40 V, Filterlicht (Intensität 6,8 HK, λ = 5495 Å), Dotierungsmittel: Jod

Fortsetzung Seite 54.

Konzentration (x 10^{-8} Mol/cm^2)	/	$I_{Phot.}$ (x 10^{-8} A)
-		0,2
0,6		0,98
1,65		1,72
3,3		4,2
4,35		3,62
5,35		3,37
9,65		3,9

4.33 Dotierungswirksamkeit der Acceptoren.

Die verschiedenen Elektronenacceptoren unterscheiden sich teilweise um Größenordnungen in ihrer Dotierungswirksamkeit. In den Abbildungen 31 und 32 wird diese Abhängigkeit an einigen Meßreihen veranschaulicht.

Tabelle 11

$I_{Phot.}$ = f (Spannung)

Merocyanin Nr. 30, mit weißem Licht bestrahlt.

Nr.d. Kurve	/ Dotierungsmittel/	Hilfsspannung in Volt 20	40	60	80	100	120	
1	---	1	2	3	5	9	15	x 10^{-10} A
2	Dibrombernsteinsre.	5	12	22	35	55	81	
3	Tetrajodphth.sre.anh.	9	22	39	65	95	132	

		Hilfsspannung in Volt 3	6	8	15	21	40	60
4	o-Chloranil	11	22		47	73	159	250
5	Jod	89	182	240(bei 120 V=5,6x10^{-7}A)				

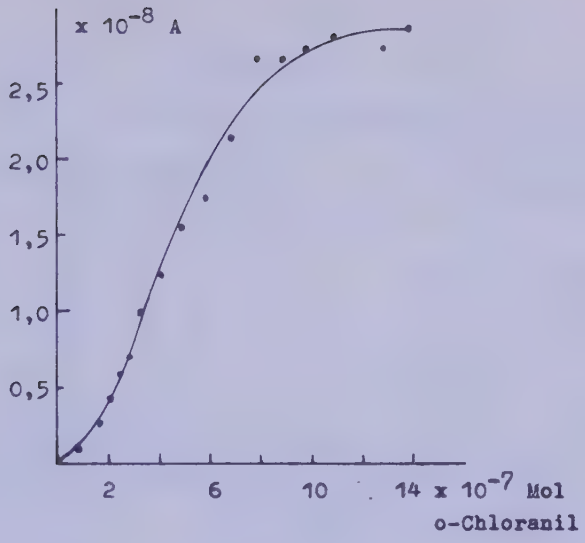


Abbildung 29

$I_{Phot.}$ = f (Konzentration des Dotierungsmittels)

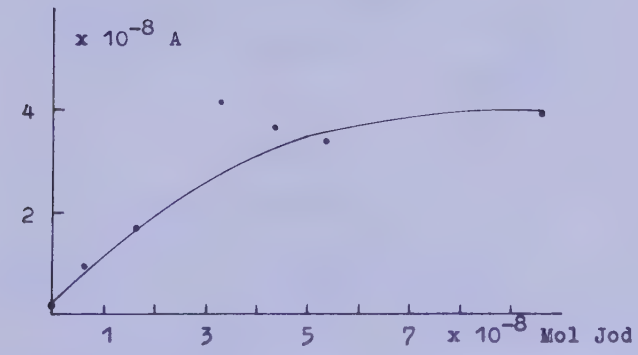


Abbildung 30

Tabelle 12

$I_{Phot.} = f$ (Spannung)

Merocyanin Nr. 36, mit weißem Licht bestrahlt.

Nr.d. Kurve	/ Dotierungsmittel/	Hilfsspannung in Volt 20	40	60	80	100	120	
1	---	1	2	4	6	8	13	x 10^{-10} A
2	Tetracyanoäthylen	2	4	7	11	16	21	
3	o-Chloranil	13	37	65	103	149	207	

4.34 Sauerstoffabhängigkeit.

Die Zunahme der Photoleitfähigkeit der undotierten und dotierten Farbstoffe bei Einwirkung von Sauerstoff zeigt in den folgenden Abbildungen, daß der Leitfähigkeitscharakter durch Dotierung nicht beeinflußt wird. Die Merocyanine bleiben auch nach der Dotierung p-Leiter.

Tabelle 13

$I_{Phot} = f$ (Sauerstoffdruck)

Merocyanin Nr. 30, Hilfsspannung = 120 V, weißes Licht.

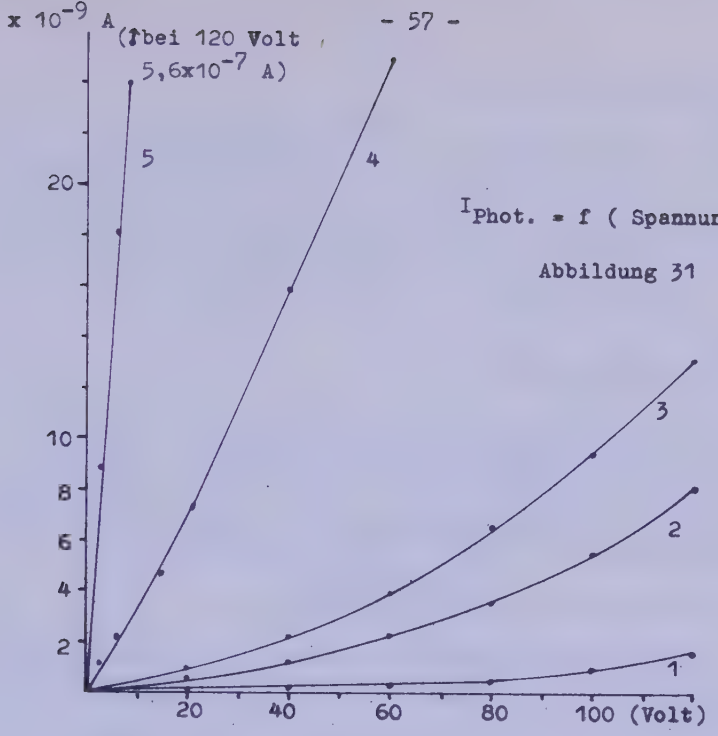
Nr.d. Kurve	/ Dotierungsm./10^{-2}//	Sauerstoffdruck in mm Hg 100	200	300	400	500	600	700	
1	----- 0,38	0,87	1,0	1,1	1,25	1,25		1,4	x 10^{-8} A
2	Tetrajodphth. sre.anhydrid 5,7	8,1	9,0	9,4	9,5	9,5	9,5	9,5	

Tabelle 14

$I_{Phot.} = f$ (Spannung)$_{400\ mm\ O_2}$

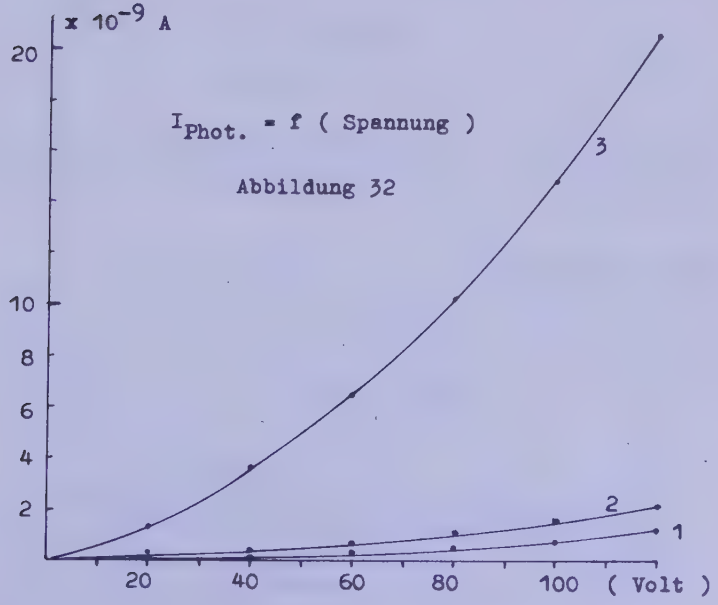
Merocyanin Nr. 36, Belichtungszeit 3 sec (weißes Licht).

Fortsetzung auf Seite 58.



$I_{Phot.} = f$ (Spannung)

Abbildung 31



$I_{Phot.} = f$ (Spannung)

Abbildung 32

Fortsetzung von Seite 56.

Nr.d. Kurve	Dotierungsm.	3	6	Hilfsspannung in Volt 15	21	40	60	80	100	120	
1	---				1,3	3,2	6,5	10,8	14,3	25	x 10^{-10}A
2	o-Chloranil	1,95	5,2	11,5	18	43	78	125	183	254	
3	" " " (doppelte Menge)			17	30	78	147	224	354	500	

4.35 Zeitabhängigkeit.

Die Photoleitfähigkeit der dotierten (und undotierten) Farbstoffe ist nicht auf eine Wanderung von im Licht gebildeten Ionen zurückzuführen, sondern ist elektronischer Natur, was die Konstanz der Photoleitfähigkeit über längere Belichtungszeiten beweist (Abbildung 35 und 36).

4.36 Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes.

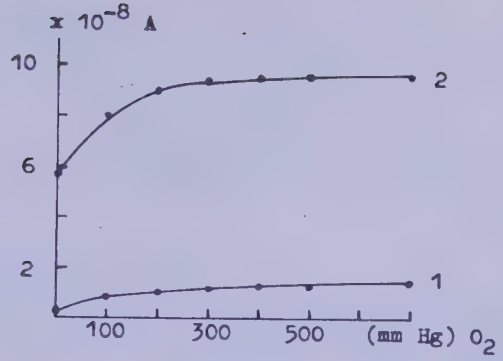
Bei geringen Hilfsspannungen folgt der Photostrom dem Ohm'schen Gesetz in Übereinstimmung zu den anorganischen Photoleitern.

Tabelle 15

$I_{Phot.}$ = f (Spannung)

Belichtungszeit = 3 sec, Bestrahlung mit Filterlicht (Intensität 6,8 HK, λ =5980 Å), Kurve 2: Bestrahlung mit weißem Licht.

Nr.d. Kurve	Farbstoff	Dot.-mittel	Spannung in Volt 0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,5	6,0	
1	Nr.30	Jod	1,3	2,6	3,9	5,2	7,8	9,1	10,4	11,7	15,6	x 10^{-10}A
			Spannung in Volt:					7,5		9,0		
								18,2		22,1		
			Spannung in Volt 0,1	0,5	1,0	3,0	6,0	15,0	21,0			
	o-Chloranil											
2	Phthalocyanin		0,7	5,6	8,4	28	42	112	168			x 10^{-9}A



$I_{Phot.}$ = f (Sauerstoffdruck)

Abbildung 33

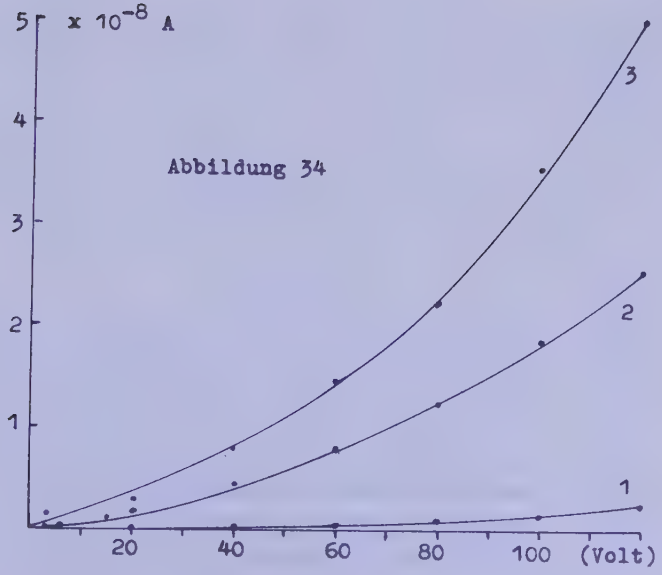


Abbildung 34

$I_{Phot.}$ = f (Spannung)$_{O_2}$(400 mm Hg)

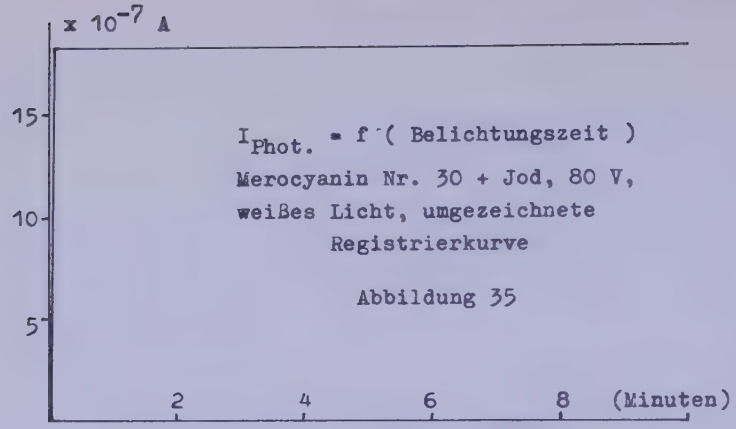


Abbildung 35

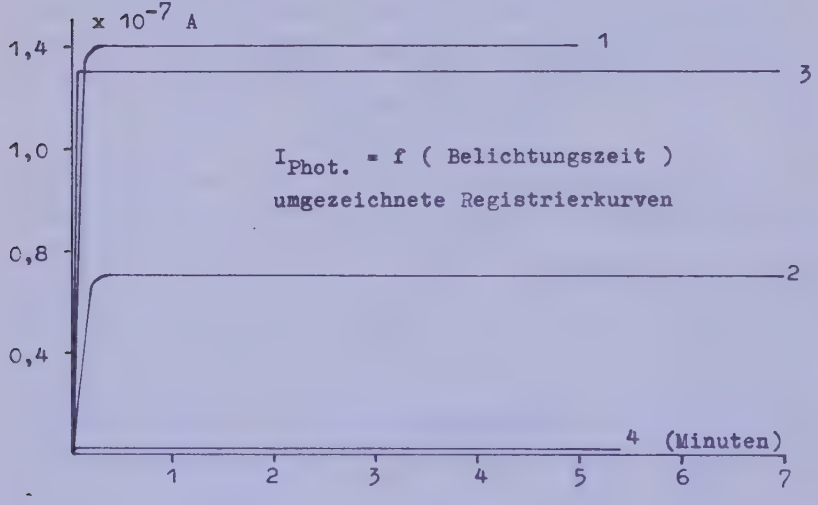


Abbildung 36

Kurve 1: Rue 54/3, dotiert mit Dibrombernsteinsäure, 50 V, weißes Licht (Lampenspannung 180 V).

Kurve 2: Rue 54/3, dotiert mit Tetrajodphthalsäureanhydrid, 70 V, weißes Licht (Lampenspannung 200 V)

Kurve 3: Rue 54/3, dotiert mit o-Chloranil, 80 V, weißes Licht (Lampenspannung 160 V)

Kurve 4: Rue 54/3, undotiert, 360 V, weißes Licht (Lampenspannung 200 V)

Fortsetzung von Tabelle 15 auf Seite 58.

Nr.d. Kurve	Farbstoff	Dot.-mittel	Spannung in Volt 0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
3	Agfa 10	Jod	0,78	1,69	2,47	2,86	3,64	4,16	4,68	5,2

x 10^{-9} A

Spannung in Volt 0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
5,2	5,46	6,37	6,76	7,0

4.37 Intensitätsabhängigkeit.

Die Linearität zwischen Photostrom und Lichtintensität wird durch die Kurven der Abbildung 38 sichergestellt.

Tabelle 16

$I_{Phot.}$ = f (Belichtungsintensität)

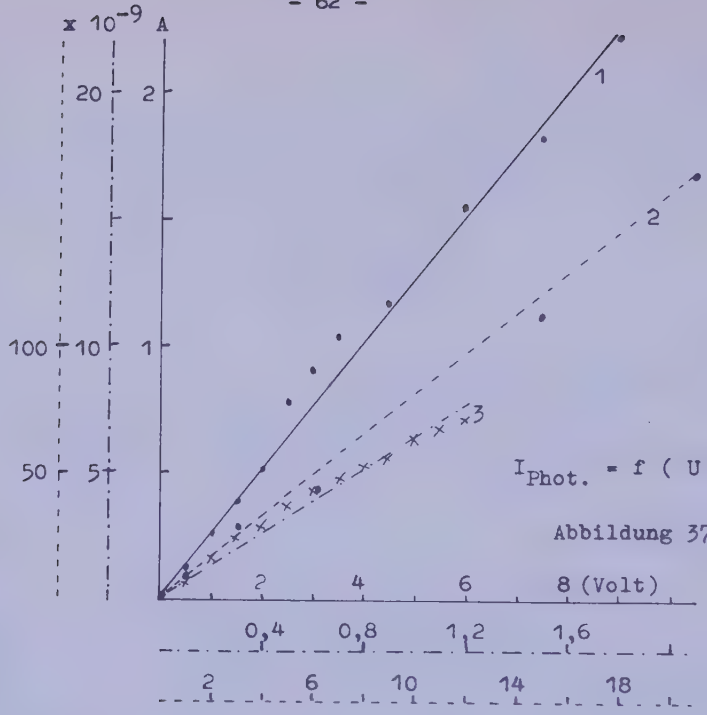
Mit Filterlicht bestrahlt.(3 sec,Kurve 2: 60 sec)

Nr.d. Kurve	Farbstoff + Dotierungsmittel	Hilfs-spanng.V	λ = Å
1	Agfa 10 + Jod	3	5980
2	Nr. 30 + Jod	120	5540
3	Nr. 30 + o-Chloranil	120	5580
4	Rue 54/3 + o-Chloranil	80	5765

Nr.d. Kurve	Belichtungsintensität HK 0,2	0,7	1,5	2,3	3,4	4,8	6,8	7,1	
1	3,9	10,4	20,8	32,5	44,3	58,4	75,3	84,5	x 10^{-10} A
2	22	27		30	34	37	40		x 10^{-8} A
3	5,2	10,4	22,1	36,4	54,6	83,0	113		x 10^{-10} A
4		1,3	1,95	3,9	6,5	9,1	13		x 10^{-10} A

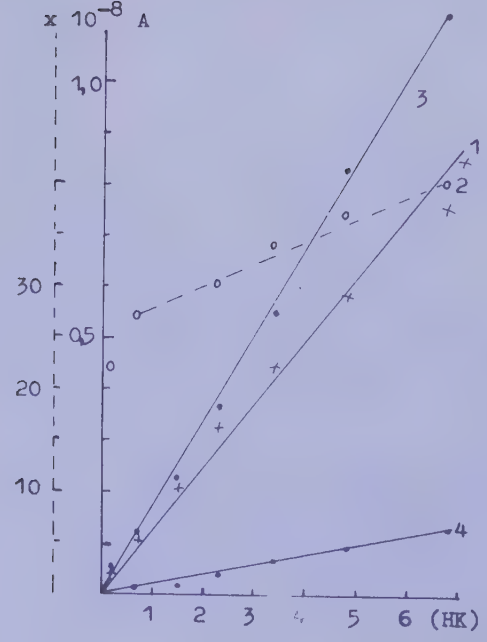
4.38 Quantenausbeute.

Durch Dotierung läßt sich die Quantenausbeute des kurzzeitig fließenden Photostroms (Sättigungsstrom) wesentlich erhöhen.



$I_{Phot.} = f (U)$

Abbildung 37



$I_{Phot.} = f (Int.)$

Abbildung 38

Tabelle 17

Quantenausbeute
(siehe Abb. 39)

Fläche der Thermosäule = 0,8 cm^2, Fläche zwischen den Rasterelektroden = 0,37 cm^2, Hilfsspannung = 360 V, I_o = 7,7 HK.

Kurve Nr.	1	2	3
Farbstoff	Nr. 30	Agfa 10	Nr. 30
Dotierungsmittel	--	--	o-Chloranil
$I_{Phot.}$ (A)	$2,5x10^{-8}$	$1,0x10^{-7}$	$2,5x10^{-7}$
N_e	$1,6x10^{11}$	$0,62x10^{12}$	$1,6x10^{12}$
I_D (%)	62,5	25	62,5
I_R (%)	31,7	16	31,7
I_A (erg)	46	250	46
N_q	14×10^{12}	$75,5 \times 10^{12}$	14×10^{12}
φ	0,011	0,008	0,11

Kurve Nr.	4	5	6
Farbstoff	Nr. 30	Agfa 10	Agfa 10
Dotierungsmittel	Jod	o-Chloranil	Jod
$I_{Phot.}$ (A)	$1,5 \times 10^{-6}$	$0,6 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-5}$
N_e	$9,5 \times 10^{12}$	$0,375 \times 10^{14}$	$1,75 \times 10^{14}$
I_D (%)	62,5	25	25
I_R (%)	31,7	16	16
I_A (erg)	46	250	250
N_q	14×10^{12}	$75,5 \times 10^{12}$	$75,5 \times 10^{12}$
φ	0,67	0,5	2,3

4.39 Dotierungseinfluß auf UR-Spektren.

In Abbildung 40 sind die UR-Spektren einer dotierten und einer undotierten Merocyaninschicht (Farbstoff Nr. 30, Dotierungsmittel: o-Chloranil) dargestellt. Nach der Dotierung zeigt sich eine Verschiebung im Spektrum bei 4,3 μ.

4.4 Versuche zur spektralen Sensibilisierung mit nichtionogenen Farbstoffen.

4.41 CdS als anorganische Grundsubstanz.

CdS eignet sich als anorganisches Grundmaterial vor allem deshalb besonders gut, weil dünne und sehr gleichmäßige Schichten herzustellen sind, die sich durch eine gute Photoleitfähigkeit auszeichnen. Nachfolgend sind einige Daten über die CdS-Schichten angeführt:

a.) Die CdS-Schichten sind rötlich gefärbt und können reproduzierbar in Flächen bis zu mehreren Quadratzentimetern erhalten werden.

b.) Die Schichtdicken liegen in der Größenordnung von 0,1 - 1 μ .

c.) Die Schichten lassen sich auf Rh- oder Ag-Elektrodenraster aufbringen. Eine solche Anordnung führt bei Außenspannungen größer 100 Volt zu Photoströmen, die in der Größenordnung von mA liegen, bzw. eine Empfindlichkeit von 0,1 A/Lux aufweisen.
Zum Vergleich sind Meßreihen von CdS-Zellen (die Belichtungsfläche beträgt etwa 0,3 cm^2) in den folgenden Abbildungen dargestellt.

4.411 Querfeldanordnung.

Belichtungsfläche: 0,3 cm^2, Rh-Raster mit 50 Elektrodenlinien.

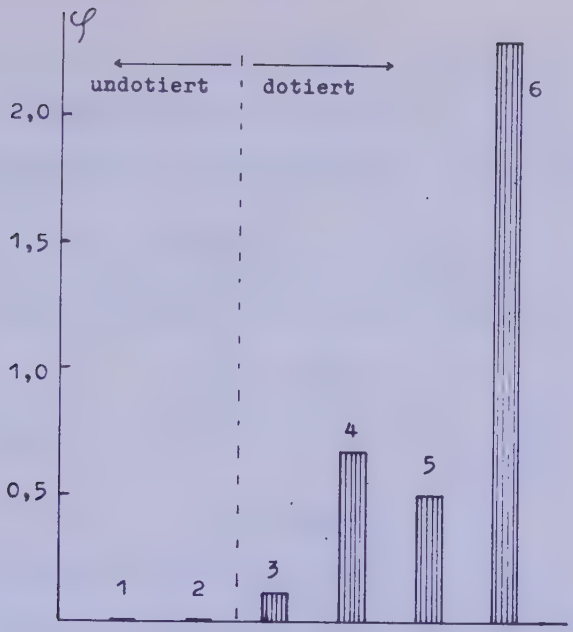
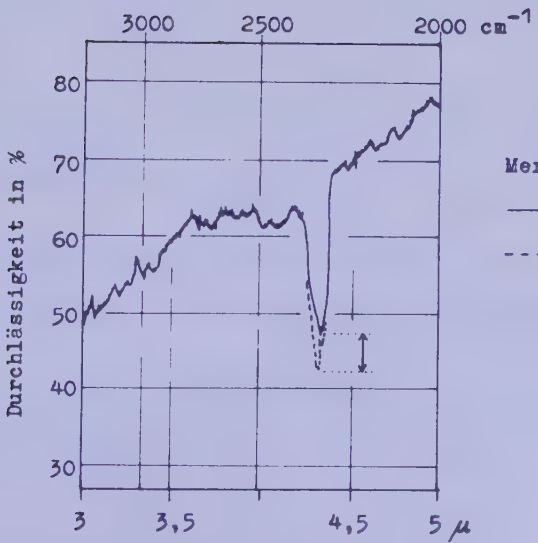


Abbildung 39



Merocyanin Nr. 30

——— undotiert

----- dotiert mit o-Chloranil

Abbildung 40

Tabelle 18

$I_{Phot.}$ = f (Spannung), siehe Abbildung 41

Belichtungszeit = 3 sec, Belichtung mit weißem Licht

Kurve Nr. / Spannung in Volt	1	1,5	2	3	6	8	10	21
1	0,12	0,22	0,4	0,81	2,24	3,33	4,34	70

Spannung in Volt	25	30	40	50	70	
	130	150	170	180	180	x 10^{-6} A

Tabelle 19

$I_{Phot.}$ = f (Spannung), siehe Abbildung 42

Belichtungszeit = 3 sec, Belichtung mit Filterlicht
(Intensität = 6,8 HK, λ = 5765 Å)

Kurve Nr. / Spannung in Volt	1	1,5	2	3	6	8	10	21
2	0,11	0,19	0,32	0,7	1,8	2,7	3,4	44

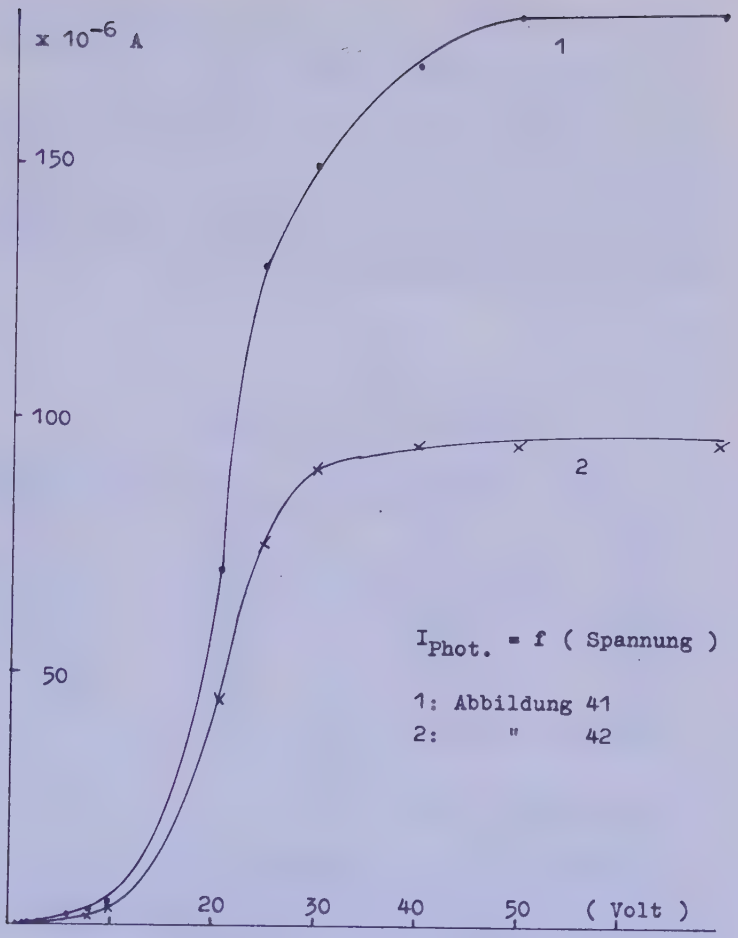
Spannung in Volt	25	30	40	50	70	
	75	90	95	95	95	x 10^{-6} A

Tabelle 20

$I_{Phot.}$ = f (Belichtungsintensität), siehe Abbildung 43

Belichtungszeit = 3 sec, Spannung = 10 V, Belichtung mit Filterlicht (λ = 5765 Å)

Kurve Nr. / Intensität in HK	0,3	0,7	1,7	3,0	4,5	6,0	7,1	
3	0,04	0,2	0,67	1,46	2,13	2,61	3,21	x 10^{-6} A



$I_{Phot.}$ = f (Spannung)

1: Abbildung 41
2: " 42

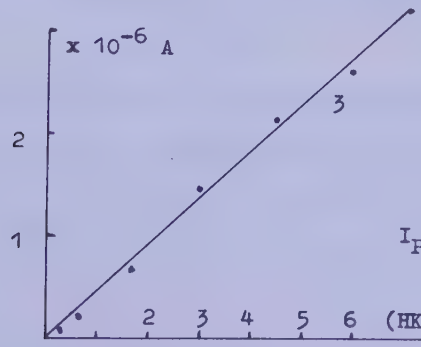


Abbildung 43

$I_{Phot.}$ = f (Int.)

Die Quantenausbeute liegt nach den bisherigen Messungen zwischen 10 und 100. Sie stimmt mit den in der Literatur für CdS angegebenen Werten überein (60).

Aus Abbildung 44 ist die spektrale Empfindlichkeit der Photoleitfähigkeit der Zellen ersichtlich. Man erkennt eine Verschiebung des Maximums der lichtelektrischen Empfindlichkeit nach langen Wellen im Vergleich zu CdS-Einkristallen (Maximum bei 500 mμ), deren spektrale Verteilung Frerichs, Veith u.a. bestimmten (61, 62).

Tabelle 21

Spektrale Empfindlichkeit

λ (Å)	/rel.$I_{Phot.}$(%) //	λ (Å)	/rel.$I_{Phot.}$(%)
7640	11,97	5580	79,8
7220	13,6	5420	89,8
6850	15,0	5275	100,0
6500	19,25	5035	86,5
6220	26,2	4935	81,9
5980	39,8	4845	76,5
5765	56,4		

4.412 Längsfeldanordnung.

Die CdS-Schichten in der Längsfeldanordnung liefern völlig analoge Ergebnisse, was an nachfolgenden Meßreihen gezeigt wird. (Rh/CdS/Ag-Längsfeldzelle).

Tabelle 22

$I_{Phot.}$ = f (Belichtungsintensität), siehe Abbildung 45

Hilfsspannung = 1,5 V, Belichtungszeit: 3 sec, Filterlicht (λ = 5765 Å)

Kurve Nr. / Intensität in HK	0,3	0,7	1,7	3,0	4,5	6,0	7,1	
1	0,17	0,5	1,12	1,82	2,53	2,93	3,35	x 10^{-7} A

Tabelle 23

$I_{Phot.}$ = f (Spannung), siehe Abbildung 46

Belichtungszeit = 3 sec, Belichtung mit weißem Licht

Nr.d. Kurve / Spannung in Volt	0,1	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	
2	0,39	1,1	2,7	5,0	7,8	12,3	17,3	23,5	25,2	$x10^{-7}$A

Tabelle 24

$I_{Phot.}$ = f (Spannung), siehe Abbildung 47

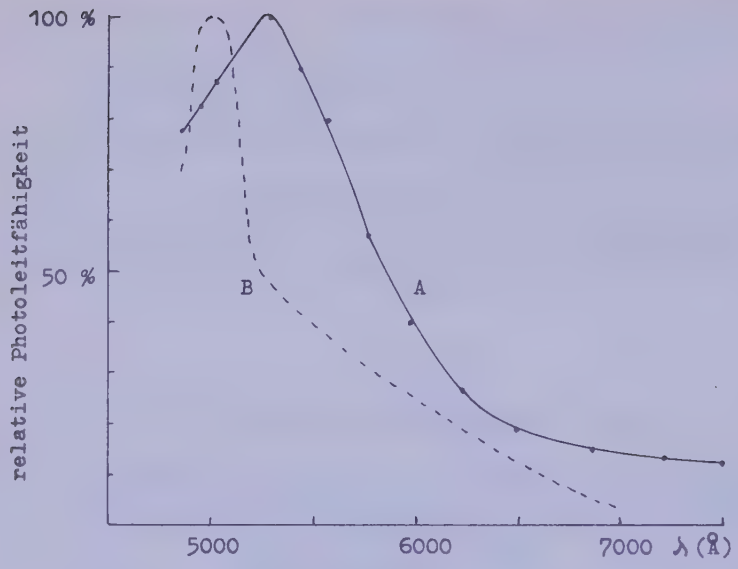
Belichtungszeit = 3 sec, Belichtung mit Filterlicht
(Intensität = 6,8 HK, λ = 5765 Å)

Nr.d. Kurve / Spannung in Volt	0,1	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	
3	0,2	0,8	2,2	3,9	5,0	11,2	15,4	19,0	21,8	$x10^{-7}$A

4.413 Versuche zur spektralen Sensibilisierung des CdS.

Die lichtelektrischen Effekte anorganischer Photoleiter lassen sich durch Zugabe von Farbstoffen in einen lang- und kurzwelligen Spektralbereich verschieben. Da das Aktionsspektrum des gefärbten Photoleiters weitgehend mit dem Absorptionsspektrum des sensibilisierenden Farbstoffs übereinstimmt, wird es möglich, die lichtelektrische Aktivität von Halbleitern in einem Spektralbereich zu nutzen, in dem sie selbst nicht absorbieren.

Die entsprechende spektrale Veränderung des CdS durch eine Farbstoffschicht und eine Farbstoff/Dotierungsmittel-Schicht wird an den nachfolgenden Versuchen gezeigt. Jeweils wird der relative Photostrom (in %) in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen:



Spektrale Empfindlichkeit

A: CdS-Rasterzelle

B: CdS (nach W. Veith)

Abbildung 44

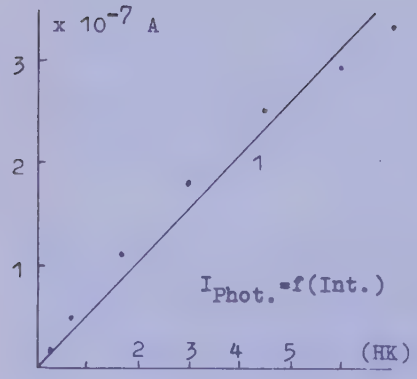


Abbildung 45

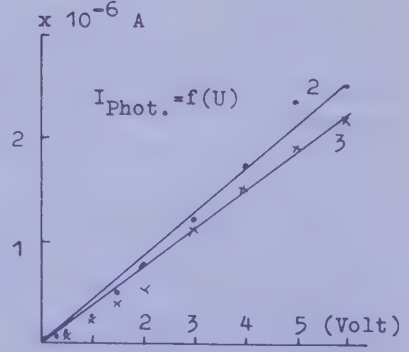


Abbildung 46 u. 47

a.) von einer Ag-Rasterzelle, die mit CdS bedampft ist,
b.) unter völlig gleichen Bedingungen von Zelle a, die zusätzlich mit einer Farbstoffschicht bedampft ist,
c.) unter völlig gleichen Bedingungen von Zelle b, die zusätzlich mit einer Dotierungsmittelschicht bedampft ist.

Den relativen Photostrom erhält man, wenn zuerst der Photostrom bei den einzelnen Wellenlängen gemessen und sodann mit einem Thermoelement die Energie der Strahlung bei den Wellenlängen bestimmt wird. Der Quotient aus Photostrom und Energie für jede Wellenlänge liefert dann die spektrale Empfindlichkeitsverteilung des Photoelements bezogen auf energiegleiches Spektrum. Setzt man den maximalen Photostromwert gleich 100% und bezieht die anderen Werte auf dieses Maximum, so ergibt sich die Angabe des Photostroms in Prozenten.

Tabelle 25

Relativer Photostrom (in %) = f (Wellenlänge)

Abb.	48	48	48	49	49
Kurve	1	2	3	4	5
(Å)	CdS	CdS + Phthalocyanin	CdS + Phthaloc. Tetracyano-(äthylen)	CdS + Agfa 10	CdS + Agfa 10 Jod
7220	19,3	1,47	-	-	
6850	20,5	8,5	9,65		
6500	23,8	9,9	10,0	70,5	58,5
6220	29,2	13,4	14,1	81,5	72,0
5980	44,3	18,1	18,9	100,0	94,0
5765	56,3	28,3	31,8	100,0	100,0
5580	71,2	43,2	46,0	96,0	93,5
5420	87,3	67,0	64,5	86,5	90,5
5275	100,0	93,0	96,0	80,5	79,5
5150	96,5	100,0	97,5	76,0	69,0
5035	98,0	97,0	1000,0	67,5	73,5
4935	87,7	92,0	93,0	58,0	64,5
4845	79,7	73,0	72,0	54,0	56,0
4765	76,3	74,5	75,0		

rel. Photostrom (in %)

Fortsetzung Seite 72.

Fortsetzung der Tabelle 25.

Abb.	50	50	51	51
Kurve	6	7	8	9
	CdS + Nr. 30 --	CdS + Nr. 30 Tetrajod-phthalsre.-anhydrid	CdS + FX 79 --	CdS + Rhodamin B --
(Å)				
7220			56,3	69,0
6850			58,0	78,5
6500	39,0	44,0	65,0	85,0
6220	47,8	52,5	69,0	78,5
5980	65,2	66,5	86,5	100,0
5765	77,5	83,5	100,0	91,5
5580	92,0	95,5	97,5	79,0
5420	94,5	100,0	90,0	74,8
5275	100,0	97,0	82,5	77,7
5150	86,5	77,0	69,7	75,5
5035	79,5	69,0	71,0	79,3
4935	72,0	64,5	66,3	95,7
4845	61,5	48,2	69,2	
4765			67,3	

4.42 Kombination CdS/organischer Photoleiter.

Angemerkt sei, daß man bei den nachfolgend beschriebenen Kombinationen zwischen anorganischen Photoleitern und organischen Farbstoffen genau genommen nicht von Querfeld- oder Längsfeldzellen sprechen kann - vgl. 3.1 -, da der größte Teil der Messungen ohne Anlegen eines elektrischen Feldes erfolgt. Deshalb entspricht der bei den nächsten Ergebnissen als "Anordnung I" bezeichnete Zellenaufbau der bisher beschriebenen Querfeldanordnung und der als "Anordnung II" definierte der Längsfeldanordnung.

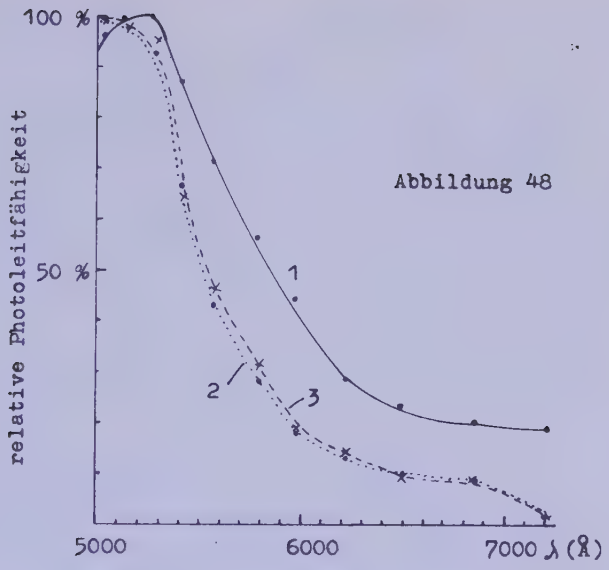


Abbildung 48

Spektrale Empfindlichkeit

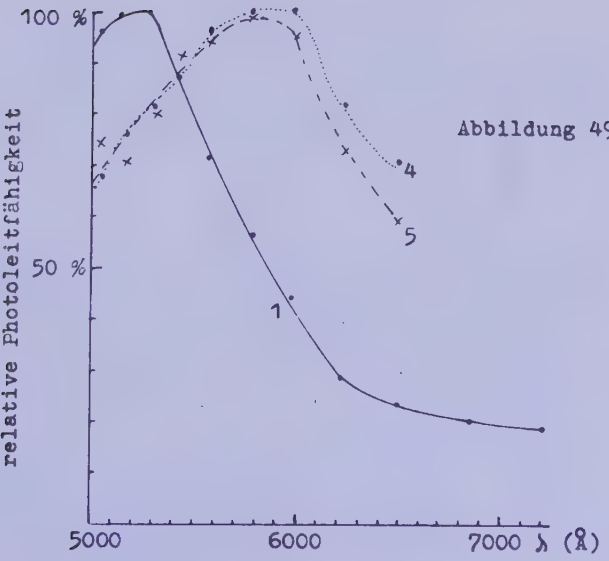


Abbildung 49

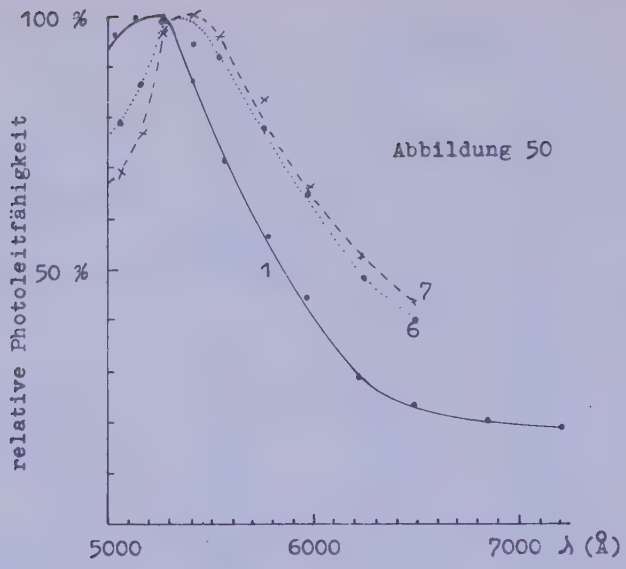


Abbildung 50

Spektrale Empfindlichkeit

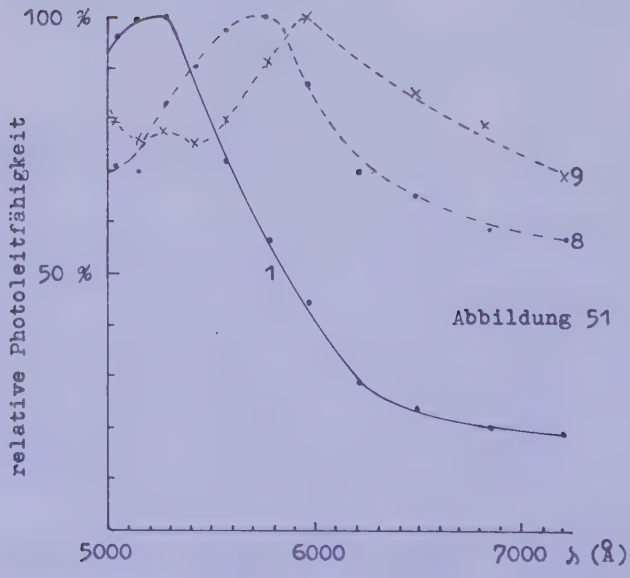


Abbildung 51

4.421 Anordnung I.

Bei dieser Anordnung, die bereits Nelson (54) beschreibt, befinden sich zwischen zwei (etwa 1 mm voneinander entfernten) auf Glas oder Quarz aufgebrachten Elektroden eine CdS- und eine Farbstoffschicht in Reihe nebeneinander. Der vom Farbstoff überbrückte Abstand zwischen CdS und Elektrode muß wegen der Hochohmigkeit der Farbstoffkomponente möglichst gering sein. Ein Abstand kleiner 0,4 mm ermöglicht bei der Kombination mit organischen Halbleitern reproduzierbare Messungen bei verhältnismäßig geringer Trägheit. Für die Untersuchungen erwiesen sich die nichtionogenen sublimierbaren Farbstoffe als gut geeignet, da das Abscheiden von ionogenen Farbstoffen aus Lösungen mit großen Schwierigkeiten verbunden ist.

Diese Anordnung stellt ein vereinfachtes Modell des durchFarbstoff spektral sensibilisierten CdS-Photoleiters dar. Sie ermöglicht eine Prüfung der CdS-Farbstoff-Kombination unter weitgehender Ausschaltung störender Grenzschichten.

4.4211 Größenordnung der Photospannung.

Bei der Kombination von CdS mit Merocyaninen, Phthalocyaninen und anderen Farbstoffen entstehen bei Belichtung Photospannungen in der Größenordnung bis zu 300 mV, wie Tabelle 26 zeigt.

Tabelle 26

CdS/Farbstoff	Klasse	Herstellung d. Farbschicht	Photospannung mV
Agfa 10	Merocyanin	Sublimation	max. 250
FX 79	"	"	200
FX 4	"	"	100
Nr. 30	"	"	120
Cu-Phthalocyanin		"	220
Phthalocyanin		"	120

Fortsetzung auf Seite 76.

Fortsetzung der Tabelle 26.

CdS/Farbstoff	Klasse	Herstellung d. Farbschicht	Photospannung mV
Kristallviolett	Triphenylmethan	aus Lösung	120
"	"	" "	4 x.)
Malachitgrün	"	" "	80
"	"	" "	30 x.)
Pinacyanol	Cyanin	" "	150
"	"	" "	200 - 350 x.)

x.) Nach Nelson (54,63)

4.4212 Trägheit der Photospannung.

Bei Belichtung bildet sich die Photospannung langsam aus und geht nach Belichtungsende sehr träge auf den Dunkelwert zurück. Messungen der Abhängigkeit der Belichtungs- und Verdunklungsträgheit zeigen, daß die Trägheitseffekte bei Verringerung des Elektrodenabstands zurückgehen.

4.4213 Dotierungswirkung.

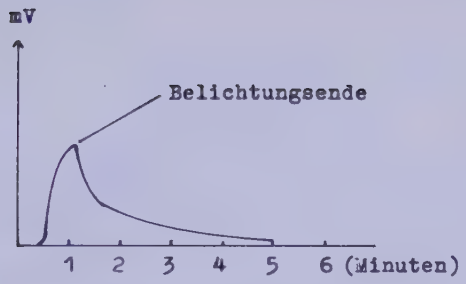
Wie aus den nachfolgenden Tabellen und Abbildungen ersichtlich wird, wirkt eine Dotierung der Farbstoffschichten sich dahingehend aus, daß

a.) die Photospannung erhöht und der Dunkelwert erniedrigt und

b.) die Belichtungs- und Verdunklungsträgheit verringert wird.

Außerdem sind nach einer Dotierung Kurzschlußströme (größer 10^{-10} A) zu beobachten, die sich in der hier beschriebenen Anordnung bei Verwendung undotierter Farbstoffschichten nicht feststellen lassen.

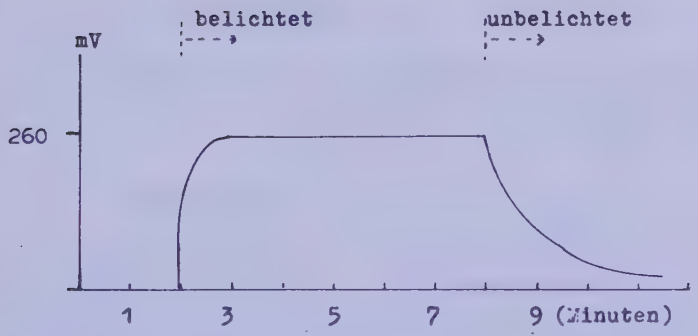
Da die Photospannungen auch bei Kombination des CdS mit lichtechten Farbstoffen (Phthalocyanine) entstehen und bei langen Belichtungszeiten konstant bleiben, scheidet eine photochemische Reaktion - trotz der Trägheit des Effekts -



Photospannung = f (Belichtungszeit)
Anordnung I: CdS/Merocyanin Agfa 10

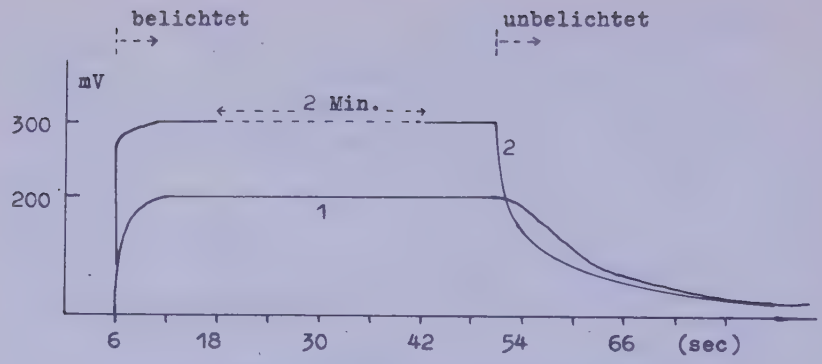
Abbildung 52

Umgezeichnete Registrierkurven



Photospannung = f (Belichtungszeit)
System: CdS/Merocyanin Agfa 10

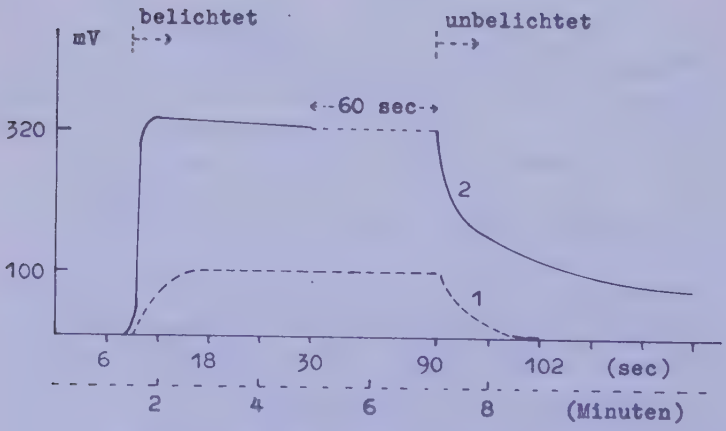
Abbildung 53



Photospannung = f (Belichtungszeit)
Kurve 1: CdS/Cu-Phthalocyanin undotiert
Kurve 2: CdS/Cu-Phthalocyanin dotiert mit Jod

Abbildung 54

Umgezeichnete Registrierkurven



Photospannung = f (Belichtungszeit)
Kurve 1: CdS/Phthalocyanin undotiert
Kurve 2: CdS/Phthalocyanin dotiert mit
Tetracyanoäthylen

Abbildung 55

aus (siehe Tabelle 27 und Abbildung 53 - 55).

Tabelle 27

Dotierungswirkung
(Photospannung)

Kombination CdS +	undotiert mV	//	dotiert mit	mV
Nr. 30	120		Jod	190
Cu-Phthalocyanin	200		Jod	300
Pinacyanol	20		Jod	130
Agfa 10	200		Tetrajodphthalsre.anhydrid	270
Phthalocyanin	100		Tetracyanoäthylen	350

(Kurzschlußstrom)

Kombination CdS +	undotiert (A)	//	dotiert mit		(A)
Phthalocyanin	---		Tetracyanoäthylen		$6,5 \times 10^{-10}$
Cu-Phthalocyanin	---		Jod	max.	$9,1 \times 10^{-10}$

4.4214 Intensitätsabhängigkeit.

Die Photospannung nimmt logarithmisch mit der Belichtungsintensität zu (siehe Tabelle 28 und Abbildung 56).

Tabelle 28

Photospannung = f (Belichtungsintensität)

Mit Filterlicht bestrahlt (λ = 5600 Å)

Kombination CdS +	Nr.d. Kurve	Intensität in HK 0,2	0,7	1,5	2,3	3,4	4,8	6,8	7,1
Agfa 10	1	90		130		155		195	200
Cu-Phthalocyanin	2	45		95		135		160	170
" " dot.mit Jod	3	90	140	165		200		215	220
Phthalocyanin mit Tetracyanoäthylen dotiert	4	90	100	160	190	220	235	250	

4.4215 Spektrale Empfindlichkeit.

Die Abbildung 57 zeigt die spektrale Empfindlichkeit der Photospannung einer CdS/Cu-Phthalocyanin-Zelle (vgl. Tabelle 29).

Tabelle 29

Photospannung = f (Wellenlänge)

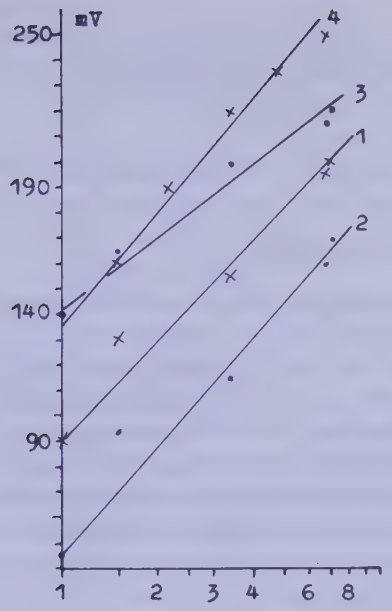
Anordnung I: CdS/Cu-Phthalocyanin

Wellenlänge λ (Å)	Photospannung mV	///	Wellenlänge λ (Å)	Photospannung mV
6850	30		5275	120
6500	33		5150	130
6220	34		5035	155
5980	50		4935	170
5765	61		4845	185
5580	80		4765	200
5420	100		4690	215

4.422 Anordnung II des Sytems CdS/Farbstoff.

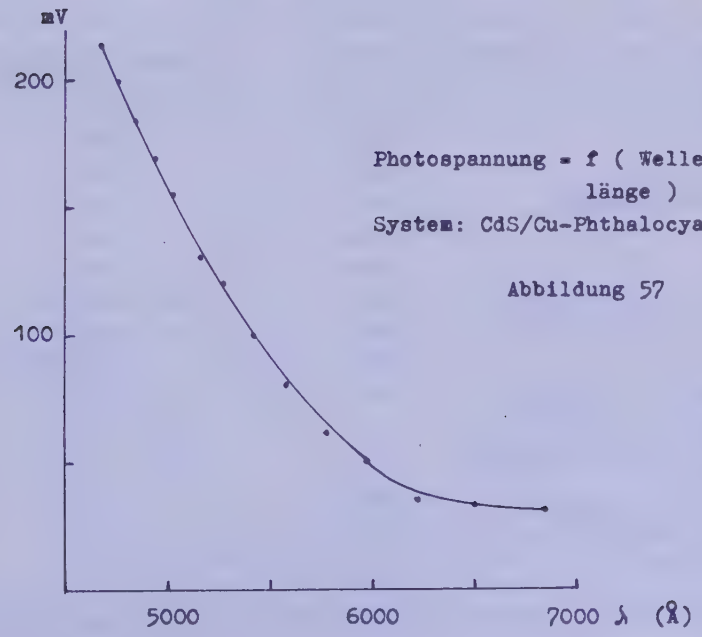
Es handelt sich hierbei um eine verbesserte Nachbildung des sensibilisierten Halbleitersystems, da die CdS-Schicht und die Farbstoffschicht übereinander liegen. Mittels zweier aufgedampfter durchlässiger Elektroden werden die bei Belichtung gebildeten Ladungen abgeführt und mit einem Verstärker bzw. Galvanometer gemessen.

Die reproduzierbare Herstellung des CdS-Farbstoff-Systems, bei dem eine durchlässige Elektrode aus Silber oder Blei, eine photoleitende CdS-Schicht, eine dünne Farbstoffschicht und eine weitere Elektrode ohne Zwischenkontakte übereinander angebracht werden müssen, gelingt unter Einhaltung bestimmter Aufdampfbedingungen, die sich nur durch zahlreiche Versuchsserien ermitteln lassen. Auf die Schwierigkeiten, die bereits dem kurzschlußfreien Aufbringen



Photospannung = f (Belichtungsintensität)

Abbildung 56



Photospannung = f (Wellenlänge)
System: CdS/Cu-Phthalocyanin

Abbildung 57

von Elektroden und Farbstoffschichten zur Herstellung von Längsfeld-Photozellen entgegenstehen, sei besonders hingewiesen (50). Zu bemerken ist, daß einwandfreie Zellen wochenlang lagerfähig sind.

Welche Ergebnisse werden nun bei dieser Anordnung erhalten?

4.4221 Größenordnung der Photospannung.

Bei Belichtung entstehen weitgehend trägheitslos Photospannungen in der Größenordnung von 100 - 300 mV, wobei der Farbstoff unabhängig von der Belichtungsrichtung positiv und das CdS negativ aufgeladen wird. Das Elektrodenmaterial bleibt weitgehend ohne Einfluß auf die Größenordnung des Effekts wie Tabelle 30 zeigt. Diese Tabelle enthält zur Übersicht die Photospannungen einiger Kombinationen sowie zum Vergleich die Spannungen einiger reiner organischer Verbindungen bei Verwendung verschiedener Elektrodenmaterialien (64).

Tabelle 30

System CdS +	Belichtete Elektrode	Photospannung mV
Agfa 10	SnO_2	200
" "	Ag	210
Cu-Phthalocyanin	Pb	150
" "	Ag	100
" "	SnO_2	200
Agfa 10 + FX 79 x.)	Ag	max. 280 xx.)
" " + "	SnO_2	200 xx.)
" " + "	Pb	100 xx.)
FX 79	Ag	100
Reiner Farbstoff		
Agfa 10	Ag	1 - 3
Violanthren xxx.)	Pt	2 - 3
"	Ag	1
"	Pb	4 - 14

Anmerkungen zur Tabelle siehe Seite 83.

Anmerkungen zu Tabelle 30:

x.) Hier wurden zwei Merocyanine des gleichen Leitungstyps auf CdS aufgedampft. Durch die unterschiedliche Kristallgröße der beiden Farbstoffe soll verhindert werden, daß Löcher in den Aufdampfschichten - die zu Kurzschlüssen führen - zurückbleiben.

xx.) Die Streuung der Photospannungswerte wird durch die unterschiedliche Transparenz der belichteten Elektroden hervorgerufen.

xxx.) Nach Inokuchi, Maruyama und Akamatu (64).

4.4222 Photoleitfähigkeit.

Die CdS/Farbstoff-Photoelemente zeigen einen von der angelegten Hilfsspannung abhängigen Photostrom. Kleinere Unterschiede zwischen den Photostromwerten bei gleicher Hilfsspannung an einer Zelle werden durch die verschiedenen Elektrodenmaterialien hervorgerufen, denn es ist sehr schwierig Elektroden völlig gleicher Transparenz herzustellen (vgl.: Belichtung durch SnO_2-Elektrode und durch Pb-Elektrode). Zellen, die eine hohe Photospannung aufweisen, zeigen eine von der Spannungsrichtung abhängige Unsymmetrie der Ströme (siehe Tabelle 31 und 32, Abbildung 58 und 59).

Tabelle 31

$I_{Phot.}$ = f (Spannung)

Belichtungszeit = 3 sec.

Zelle: SnO_2/CdS/Cu-Phth./Pb	Nr.d. Kurve	Hilfsspannung in Volt 0,02	0,04	0,1	0,3	0,5	1,0
Durch SnO_2 belichtet (weißes Licht)	1	2,7	2,7	3,25	5,45	8,3	12,0
Durch Pb belichtet (weißes Licht)	2	3,1	3,25	4,0	6,5	9,1	16,1

× 10^{-9} A

Hilfsspannung in Volt 1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0	8,0	10,0
15,9	22,8	30,0	36,5	47,5	57	75	106	140
	35,0	47,5	58,5	75,5	107	123	162	

Fortsetzung der Tabelle Seite 84

Fortsetzung der Tabelle 31.

Zelle SnO_2/CdS/Agfa 10+Fx 79/Pb	Nr.d. Kurve	Hilfsspannung in Volt 0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
Durch SnO_2 belichtet (λ = 6095 Å, 6,8 HK)	3	1,3	1,56	1,69	2,2	2,7
Durch Pb belichtet (weißes Licht)	4		0,39	0,51		0,52

x 10^{-9} A

Hilfsspannung in Volt 1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	8,0	10,0
4,9	8,1	12,0	19,0	23,0	32,0	40,5	49,5	66,5
0,8	0,9		1,7			3,9	4,6	5,2

x 10^{-9} A

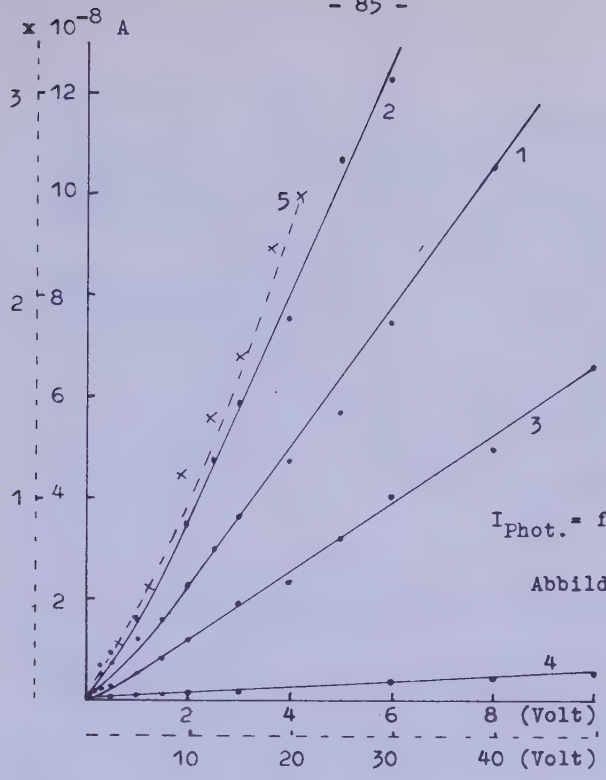
Zelle Ag/CdS/FX 79/Ag	Nr.d. Kurve	Hilfsspannung in Volt 3	6	9	12	15	18	21
(weißes Licht)	5	2,8	5,6	11,2	14	17	22,3	25

Tabelle 32

$I_{Phot.} = f (\pm U)$

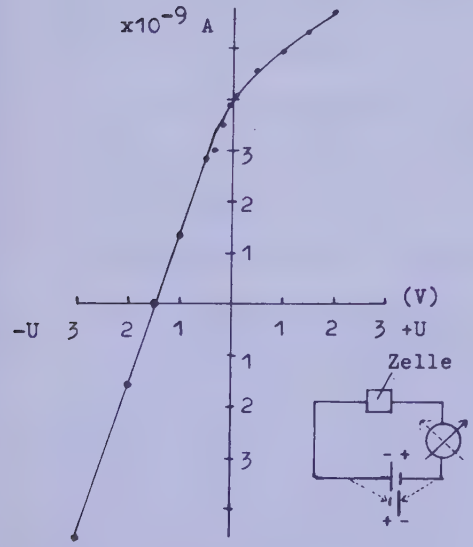
Zelle: Ag/CdS/Agfa 10 + FX 79/Ag, Photospannung der Zelle: 210 mV (die Farbstoffschicht ist positiv geladen), mit weißem Licht bestrahlt.

Spannung in Volt	$I_{Phot.}$ (x 10^{-9}A)	//	Spannung in Volt	$I_{Phot.}$ (x 10^{-9}A)
- 3,0	-4,55		+ 0,2	4,05
- 2,0	-1,56		+ 0,5	4,55
- 1,5	0		+ 1,0	4,95
- 1,0	1,3		+ 1,5	5,33
- 0,5	2,85		+ 2,0	5,73
- 0,35	3,0			
- 0,2	3,5			
- 0,05	3,9			



$I_{Phot.} = f (U)$

Abbildung 58



$I_{Phot.} = f (\pm U)$

Abbildung 59

4.4223 Intensitätsabhängigkeit.

Nach den bisherigen Messungen entstehen an den CdS/Farbstoff-Photoelementen Kurzschlußströme, die bei Belichtungsintensitäten von etwa 1 HK (Belichtungsfläche 1 cm^2) Größenordnungen von maximal 10^{-8} A erreichen und einen Elektronenstrom im Zellinnern vom Farbstoff zum CdS erkennen lassen. In Übereinstimmung mit den bekannten Photoelementen nehmen die Kurzschlußströme und die Photospannungen mit der Lichtintensität zu. Während der Kurzschlußstrom I_o eine lineare Abhängigkeit aufweist, zeigt die Photospannung E_∞ eine logarithmische Abhängigkeit (siehe Tabelle 33 und Abbildung 60).

Tabelle 33

Kurzschlußstrom I_o = f (Belichtungsintensität) (λ = 6220 Å)

Zelle SnO_2/CdS/Cu-Phthaloc./Pb / Nr.d. Kurve / Intensität in HK	0,2	0,7	1,5	2,3	3,4	4,8	6,8	
Durch SnO_2 belichtet 1	1,3	2,0	2,6	3,9	5,2	6,5	7,8	
Durch Pb belichtet 2	3,9	5,2	6,5	9,1	11,7	14,3	15,6	x 10^{-10} A
SnO_2/CdS/Agfa 10+Fx 79/Pb								
Durch SnO_2 belichtet 3		3,9	6,5	9,1	11,7	14,3		
Durch Pb belichtet 3a							2,6	
Ag/CdS/Agfa 10+Fx 79/Ag								
4	0,7	1,6	2,1	5,9	8,8	10,7	12,8	x 10^{-9} A

Photospannung E_∞ = f (Belichtungsintensität)

SnO_2/CdS/Cu-Phthaloc./Pb									
Durch SnO_2 belichtet	5	8	20	32	41	50	59	68	mV
Durch Pb belichtet	6	5	12	22	35	50	65	75	

Fortsetzung der Tabelle 33.

Zelle	Nr.d. Kurve	Intensität in HK						
SnO_2/CdS/Agfa 10+FX 79/Pb		0,2	0,7	1,5	2,3	3,4	4,8	6,8
Durch SnO_2 belichtet	7	35	58	73	99	105	110	120
Ag/CdS/FX 79/Ag	8	4	8	16	28	37	46	58

mV

4.4224 Trägheit der Photospannung und des Kurzschlußstroms.

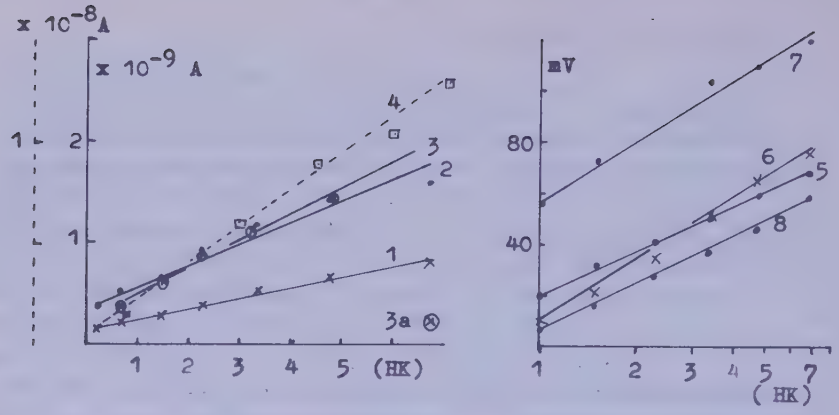
Während man bei großen Elektrodenabständen (Größenordnung von 1/10 mm) - wie sie bei der vorstehend beschriebenen Anordnung I vorliegen - einen ziemlich trägen Anstieg und Abfall des Kurzschlußstroms und der Photospannung beobachtet, bilden sich diese photovoltaischen Effekte an den verschiedensten Zellen der Anordnung II (deren Elektrodenzwischenraum in der Größenordnung von einigen μ liegt) weitgehend trägheitslos aus. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 61 ein umgezeichnetes Oscillogramm dargestellt, das mit sinusförmiger Wechselbelichtung aufgenommen wurde.

4.4225 Zeitabhängigkeit.

Sowohl Kurzschlußströme als auch Photospannungen bleiben in Übereinstimmung zur Anordnung I bei längeren Belichtungszeiten konstant(siehe die umgezeichneten Registrierkurven der Abbildung 62).

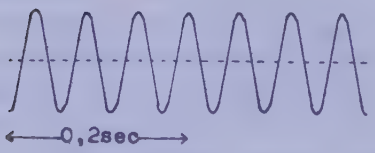
4.4226 Spektrale Empfindlichkeit.

An der Kombination des CdS mit Merocyanin- bzw. Phthalocyaninfarbstoffen erkennt man eine im Vergleich zum CdS verschobene spektrale Empfindlichkeit des Photoelements, die auf die Farbstoffabsorption zurückgeht (siehe Abbildung 63).

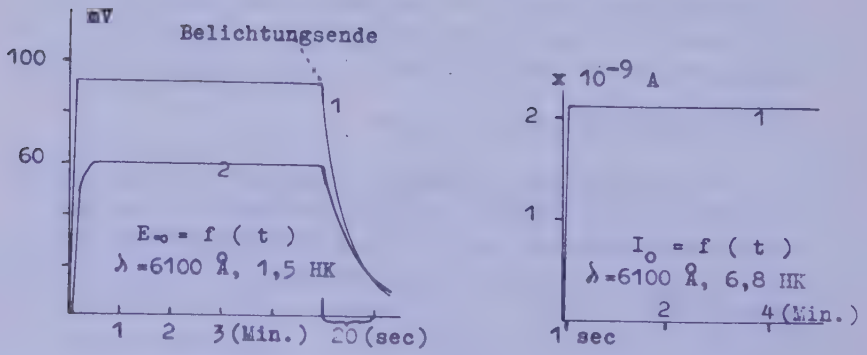


$I_o = f$ (Int.) $E_\infty = f$ (Int.)

Abbildung 60

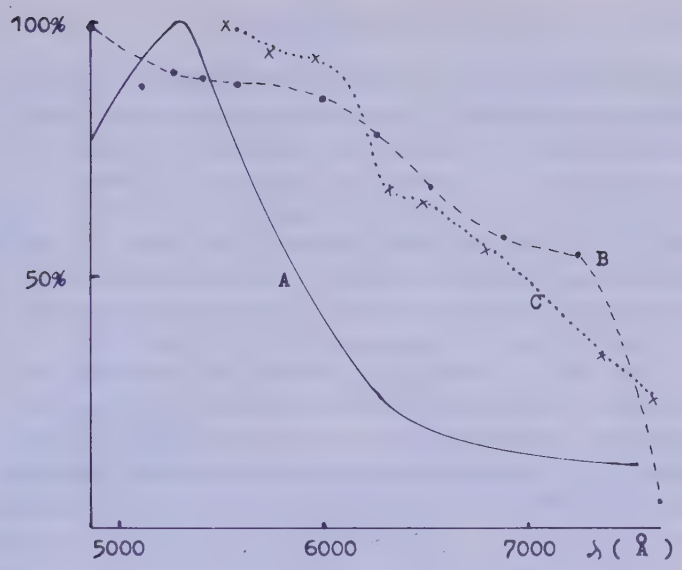


Photospannung bei Wechselbelichtung (umgez. Oscillogramm)
System: CdS/Agfa 10 + FX 79
Abbildung 61



umgez. Registrierkurven, System: CdS/Agfa 10 + FX 79
Kurve 1: Durch SnO_2-Elektrode belichtet
Kurve 2: " Pb " "

Abbildung 62



Spektrale Empfindlichkeit (in % der Maximalwerte im dargestellten Spektralbereich)

Kurve A: rel. $I_{Phot.}$ = f (λ), Übernahme von Seite 68/70

Kurve B: rel. E_{ω} = f (λ)
Kurve C: rel. $I_{Phot.}$ = f (λ)
} CdS/Agfa 10 + FX 79 (durch Pb-Elektrode belichtet)

Abbildung 63

λ (Å)	Werte Kurve B rel. E_{ω} (%)	Werte Kurve C rel. $I_{Phot.}$ (%)
7640	4,8	26,4
7420	53,5	34,8
6850	57,0	53,4
6220	77,4	66,5
5980	85,4	92,0
5765		93,7
5580	86,9	100,0
5420	88,7	
5275	89,9	
5035	86,4	
4935	100,0	

4.43 CdSe als anorganische Grundsubstanz.

Neben CdS wird auch das photoleitende CdSe als anorganisches Grundmaterial in die Untersuchungen der anorganisch/organischen Systeme mit einbezogen. Es läßt sich wie CdS ebenfalls in dünnen, gleichmäßigen - jedoch im Vergleich zum CdS dunkleren - und gut photoleitenden Schichten herstellen. Die Photoleitfähigkeit des CdSe soll in der Querfeldanordnung unter Anwendung einer Rasterzelle (23 mm Durchmesser, 10 Elektrodenlinien) untersucht werden.

Im Vergleich zum CdS zeichnen sich die CdSe-Zellen durch eine höhere Photoleitfähigkeit aus. In der Abbildung 64 erkennt man eine Linearität zwischen dem Photostrom und der Spannung, was einer Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes entspricht und in Abbildung 65 wird eine lineare Abhängigkeit des Photostroms von der Belichtungsintensität ersichtlich.

Tabelle 34

$I_{Phot.}$ = f (Spannung), siehe Abbildung 64

Belichtungszeit = 3 sec, mit Filterlicht (λ = 5765 Å) bestrahlt, Rasterzelle mit 10 Elektrodenlinien, Belichtungsfläche 0,06 cm^2.

Spannung Volt	$I_{Phot.}$ (A) x 10^{-6}	//	Spannung Volt	$I_{Phot.}$ (A) x 10^{-6}
3,0	0,3		12,0	1,29
4,5	0,42		13,5	1,42
6,0	0,59		15,0	1,59
7,5	0,79		16,5	1,7
9,0	0,92		18,0	1,9
10,5	1,09			

Tabelle 35

$I_{Phot.}$ = f (Belichtungsintensität), siehe Abbildung 65
Belichtungszeit 3 sec, Hilfsspannung = 40 Volt, mit Filterlicht (λ = 5765 Å) bestrahlt, Rasterzelle: siehe Tab. 34.

Intensität in HK /	0,2	0,7	1,5	2,3	3,4	4,8	
$I_{Phot.}$ /	2,4	3,5	4,8	6,2	8,0	9,0	$\times 10^{-6}$ A

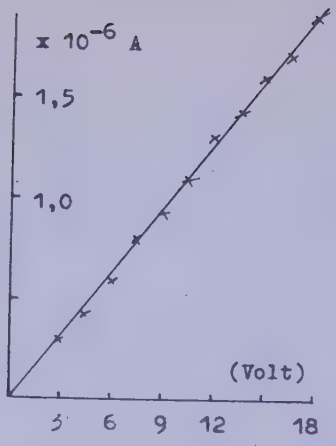
4.431 Kombination CdS/CdSe.

4.4311 Anordnung I.

Die Kombination von CdS und CdSe zeigt bei Belichtung ebenfalls einen photovoltaischen Effekt. Man beobachtet die weitgehend trägheitslose Bildung einer Photospannung von maximal 42 mV, die über längere Zeit konstant bleibt und mit der Belichtungsintensität ansteigt. Ferner wird ein Kurzschlußstrom in der Größenordnung von 10^{-9} A gemessen, der sich trägheitslos ausbildet. Das CdS ist positiv geladen. Der spannungs- und intensitätsabhängige Photostrom liegt in der Größenordnung von 10^{-5} A.(Abbildung 66 - 69).

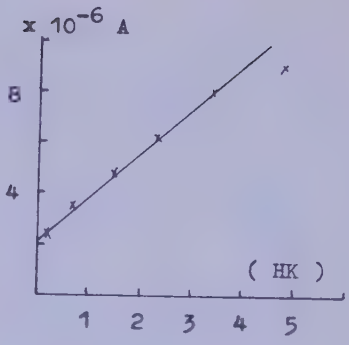
Tabelle 36
(siehe Abbildung 67)
Mit Filterlicht (λ = 5870 Å) bestrahlt

Intensität in HK /	0,2	0,7	1,5	2,3	3,4	4,8	6,8
Photospannung	6	10	15	19	22	26	30 mV
Kurzschlußstrom	1,3	2,6	4,5	7,8	10,4	14,3	$18,2 \times 10^{-10}$ A



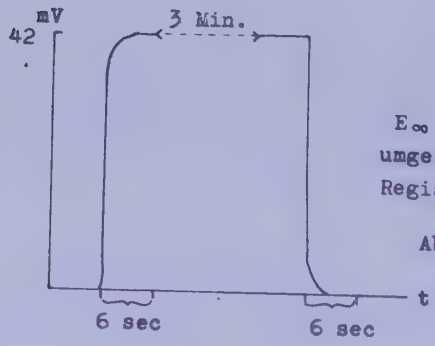
$I_{Phot.} = f(U)$

Abbildung 64



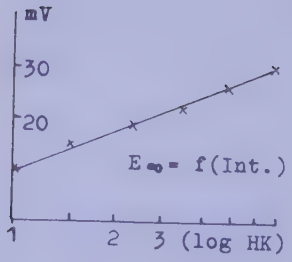
$I_{Phot.} = f(Int.)$

Abbildung 65



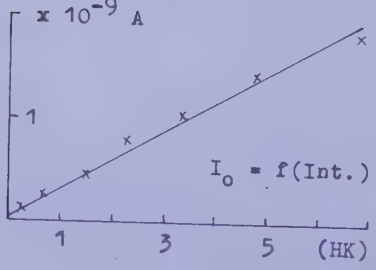
$E_\infty = f(t)$
umgezeichnete
Registrierkurve

Abbildung 66



$E_\infty = f(Int.)$

Abb. 67



$I_o = f(Int.)$

Tabelle 37

$I_{Phot.}$ = f (Spannung), siehe Abbildung 68

Belichtungszeit = 5 sec; Kurve 1 mit weißem Licht, Kurve 2 mit Filterlicht (λ = 5870 Å, 6,8 HK) bestrahlt.

Spannung in Volt /	21	30	40	50	60	80	100	120
Kurve 1	5,2	8	11	14	17	22	26	30 $x10^{-6}$A
Kurve 2	2,4	3,2	4,3	6	7	9	11	13 $x10^{-6}$A

Tabelle 38

$I_{Phot.}$ = f (Belichtungsintensität), siehe Abbildung 69

Belichtungszeit = 5 sec, Hilfsspannung = 120 V, mit Filterlicht (λ = 5870 Å) bestrahlt.

Intensität in HK /	0,2	0,7	1,5	2,3	3,4	4,8	6,8
Photostrom	0,8	1,4	2,4	3,5	4,7	5,7	7,0 $x10^{-6}$A

4.4312 Anordnung II.

Nach zahlreichen Versuchen wurde die Herstellung der CdS/CdSe-Kombination in dieser Anordnung abgebrochen, da - unabhängig von der Art der Deckelektroden - keine Zelle kurzschlußfrei zu erhalten war. Selbst bei Zellen, die einen hohen Dunkelstrom und bei Belichtung einen sehr geringen Photostrom aufwiesen, waren Kurzschlüsse bereits vorgebildet. Der Grund für dieses Verhalten ist in den hohen Aufdampftemperaturen bei verhältnismäßig geringem Abstand zwischen Substanz und Verdampfungsquelle zu suchen, wodurch eine mehr oder weniger große Vermischung der anorganischen Substanzen ohne Ausbildung einer scharfen Trennschicht eintritt.

4.44 Kombination CdSe/organischer Photoleiter.

Die Möglichkeit der Bildung photovoltaischer Effekte wurde an einigen Kombinationen in der Anordnung I geprüft:

a.) Ag/CdSe/Merocyanin Agfa 10/Ag
b.) Ag/CdSe/Cu-Phthalocyanin /Ag

Kombination a.)

Es bilden sich Photospannungen von maximal 300 mV ziemlich trägheitslos aus, die über längere Belichtungszeiten konstant bleiben. Die Photospannung entsteht bereits bei sehr geringen Belichtungsintensitäten und nimmt linear mit dem Logarithmus der Belichtungsintensität zu. Infolge des großen Elektrodenabstands kann ein Kurzschlußstrom nicht gemessen werden; auch führt eine Dotierung der Farbstoffschicht zu keiner sichtbaren Steigerung der Effekte. Bemerkt sei, daß auch diese Zellen ohne größere Veränderung der beschriebenen Eigenschaften lange Zeit gelagert werden können (siehe Kurve 1 der Abbildung 70 und 71).

Kombination b.)

Die Herstellung dieser Zellen bereitet im Vergleich zur Kombination a Schwierigkeiten, da die Phthalocyanine schwerer sublimierbar sind. Es entstehen geringere Photospannungen: Maximal 70 mV. Im Wesentlichen zeigt die Zelle aber analoge Eigenschaften.

Abweichend von den Zellkombinationen a führt hier eine Dotierung der Farbstoffschicht mit Jod zu einer Erhöhung der Photospannung (maximal 125 mV) unter Abnahme des Dunkelwertes und zu einer merklichen Verringerung der Trägheit. Außerdem ist nach der Dotierung ein Kurzschlußstrom von $2{,}6 \times 10^{-10}$ A zu messen (siehe Kurve 2 der Abbildung Nr. 70 und 71).

Bei den Zellkombinationen CdSe/organischer Photoleiter ist die Farbstoffschicht immer positiv und das CdSe negativ geladen, wie es auch bei den CdS/Farbstoff-Kombinationen der Fall ist.

Tabelle 39

Photospannung = f (Belichtungsintensität), siehe Abb. 71

Belichtungszeit = 3 sec, mit Filterlicht (λ = 5765 Å) bestrahlt. Kombination CdSe/Agfa 10: Kurve 1, Kombination CdSe/Cu-Phthalocyanin: Kurve 2.

Nr.d. Kurve / Intensität in HK	0,2	0,7	1,5	2,3	3,4	4,8	6,8	
1	200	230	250	265	280		295	mV
2		26	35	41	47	51		mV

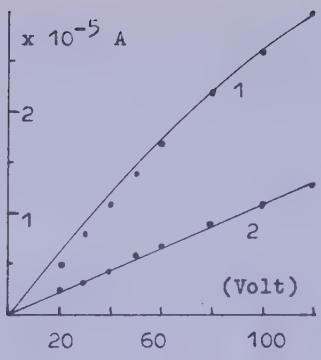
4.45 Photoleitfähigkeit der Silberhalogenide.

Das photoelektrische Verhalten der Silberhalogenidzellen wurde bereits wegen der Verbindung mit dem photographischen Elementarprozeß in einer Reihe von Arbeiten untersucht (52).

Im Wesentlichen zeigen die hier hergestellten AgBr- und AgJ-Schichten dieselben photoelektrischen Eigenschaften. Zu beachten ist, daß bei der Photostrommessung der zwischen zwei Silberelektroden liegenden AgBr- bzw. AgJ-Schicht keine hohen Spannungen angelegt werden dürfen, da sich sonst die Silberhalogenide unter Ausbildung von Silberkristallen zersetzen (Elektrolyse von festen Körpern) und zu Kurzschlüssen führen (65).

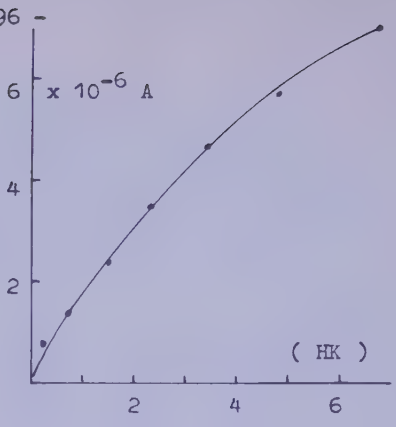
Die bei niedrigen Spannungen durch Photostrommessungen beobachtete Photoleitfähigkeit zeigt sich oftmals als negativer lichtelektrischer Effekt, d.h. als Abnahme der Photoleitfähigkeit bei Belichtung an. Ein derartiger Effekt wurde von anderen Autoren ebenfalls an Silberhalogeniden (66) und auch an weiteren Photoleitern festgestellt (18). Zur Veranschaulichung wird eine derartige Meßreihe an AgBr in Abbildung 72 gezeigt. Angemerkt sei, daß in der Anordnung I ohne Hilfsspannung weder Photospannungen noch Kurzschlußströme beobachtet werden konnten.

In der Anordnung II zeigt sich in Übereinstimmung zu



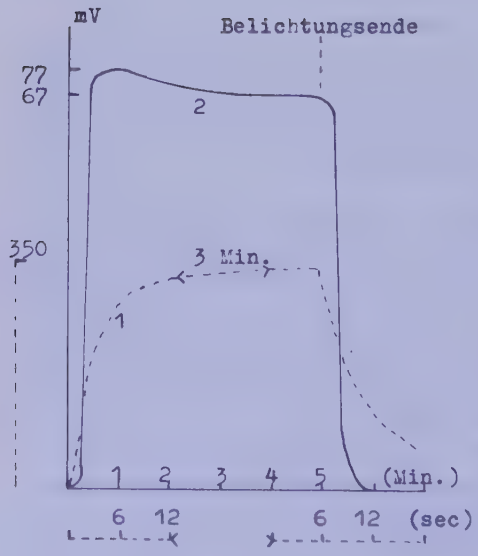
$I_{Phot.} = f (U)$

Abbildung 68



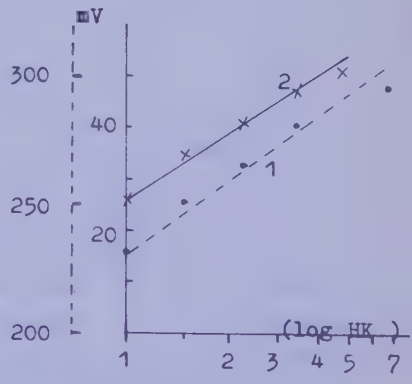
$I_{Phot.} = f (Int.)$

Abbildung 69



$E_\infty = f (t)$

Abbildung 70



$E_\infty = f (Int.)$

Abbildung 71

Eggert und Amsler (52) ohne Hilfsspannung ein Photostrom in der Größenordnung von 10^{-9} A (Zellenwiderstand ca. 5 Ohm). Die transparente Aufdampfelektrode erscheint stets positiv.

In der Anordnung II konnten bisher an AgJ keine Untersuchungen durchgeführt werden, da es nicht gelang eine AgJ-Schicht auf Silber völlig porenfrei und festhaftend abzuscheiden.

Tabelle 40

Negativer Photoeffekt an AgBr

Belichtung mit weißem Licht, Spannung = 3 Volt.

Belichtet:

Zeit in sec	$I_{Phot.}$ x 10^{-10}A	///	Zeit in sec	$I_{Phot.}$ x 10^{-10}A
0	57,3		90	40,3
10	51,0		120	37,5
20	50,5		150	35,0
30	48,0		180	33,5
40	46,7		240	31,3
50	45,4		300	29,5
60	44,0		360	27,0

4.46 Kombination AgBr/organischer Photoleiter.

4.461 Größenordnung der Photospannung.

Die maximale Photospannung, die sich bei Belichtung derartiger Kombinationen sowohl in der Anordnung I als auch in der Anordnung II (vergleiche vorstehend) ausbildet, ist aus Tabelle 41 ersichtlich. Man erkennt, daß die Kombination des AgBr mit Merocyanin-, Phthalocyaninfarbstoffen, Kristallviolett und Rhodamin B zur Photospannungsbildung führt.

Tabelle 41

Zellenaufbau: Ag/AgBr/Farbstoff/Ag

Anordnung I:

Zelle Nr. /	Farbstoff /	Photospannung(mV)
1	Agfa 10	200
2	Phthalocyanin	150
3	Kristallviolett	(240 siehe Seite 99)

Anordnung II:

1	Agfa 10	300
2	Cu-Phthalocyanin	300-350
3	Rhodamin B (sublimiert)	50

4.462 Anordnung I.

Die Kombination von AgBr mit Agfa 10 (hier als Zellentyp Nr. 1 bezeichnet), mit Phthalocyanin (Zellentyp Nr. 2) und mit Kristallviolett (Zellentyp 3) wurden im Vakuum und - außer Zelle 3 - in Luft untersucht. Bei den Messungen zeigt sich, daß die Photospannungen in Luft und im Vakuum Größenordnungsmäßig gleich bleiben. Die Photospannung des Zellentyps 2 nimmt jedoch mit der Evakuierungszeit laufend ab, bis sich nach einigen Stunden ein ziemlich konstanter Wert von 150 mV bei Belichtung eingestellt hat. Die Ladung der Farbstoffschicht der Zellentypen 1 und 2 ist positiv. Erwartungsgemäß läßt sich in der Anordnung I - wie schon an den CdS- bzw. CdSe-Kombinationen beobachtet - weder ein Kurzschluß- noch ein Photostrom messen.

Die Dotierung des Zellentyps 1 mit Jod und des Zellentyps 2 mit Tetracyanoäthylen führt nicht zu den bisher erhaltenen Steigerungen der Belichtungseffekte; in einigen Fällen beobachtet man sogar eine Abnahme der Photospannung. Lediglich die Dunkelwertanstiege waren von geringerer Trägheit. Es ist anzunehmen, daß die Dotierungsmittel auf das

Silberbromid einen nachteiligen Einfluß ausüben (siehe Abbildung 73 und 74).

Die Kombination mit Kristallviolett (Zellentyp 3) wurde nur im Vakuum untersucht, weil die Triphenylmethanfarbstoffe an Luft kaum lichtelektrische Effekte aufweisen. Da diese ionogenen Farbstoffe aus Lösung abgeschieden werden müssen, zeigen diese Zellen keine einwandfreie Beschaffenheit. Einmal überzieht das Lösungsmittel auch das AgBr mit einer Farbstoffschicht und zum andern löst sich das AgBr meist örtlich beim Eindunsten des Lösungsmittels von der Unterlage ab. Auf Grund dieser Störungen wurde das Verhalten des AgBr/Kristallviolett-Zellentyps in Bezug auf Polarität usw. vorerst nicht weiter geprüft.

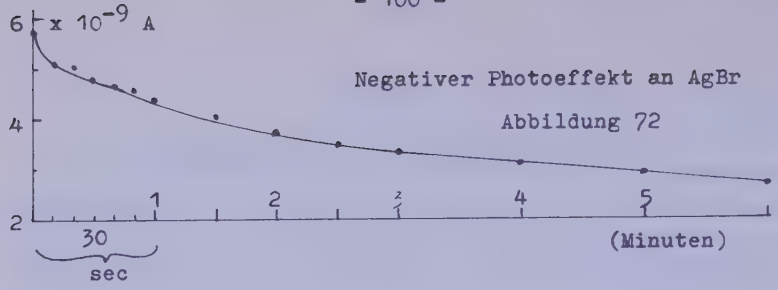
4.463 Anordnung II.

Bei den Zellen dieser Anordnung dient als Deckelektrode eine aufgedampfte Silberschicht von 8 - 10% Transmission. Die AgBr-Kombinationen mit Agfa 10 (Zellentyp 1), mit Cu-Phthalocyanin (Zellentyp 2) und mit Rhodamin B (Zellentyp 3) wurden erst an Luft und danach im Vakuum untersucht. Wie bei der Anordnung I unterscheiden sich die Größenordnungen der Photospannungen kaum wesentlich voneinander. Ebenfalls lädt sich bei den Zellentypen 1 und 2 die Farbstoffschicht in Licht positiv auf.

Beachtenswert ist, daß die AgBr/Cu-Phthalocyanin-Zellen nach längerem Stehen im Dunkeln bei einmaliger und kurzer Belichtung nur eine sehr geringe Photospannung ausbilden. Nach mehrmaliger Wiederholung der "Vorbelichtung" nimmt die Photospannung laufend zu und erreicht schließlich ihren ursprünglichen Wert vor dem Stehen.

An diesen Zellen lassen sich Kurzschlußströme in der Größenordnung von 10^{-8} A beobachten.(Siehe die Abbildungen Nr. 75 - 77).

Die Kombination AgBr/Rhodamin B zeigt im großen und ganzen ein ähnliches Verhalten bis auf eine geringere Photospannung von nur 50 mV und Abweichungen in der Polarität. Bei der Messung der Photospannung in Luft ist die dem Farb-



Negativer Photoeffekt an AgBr

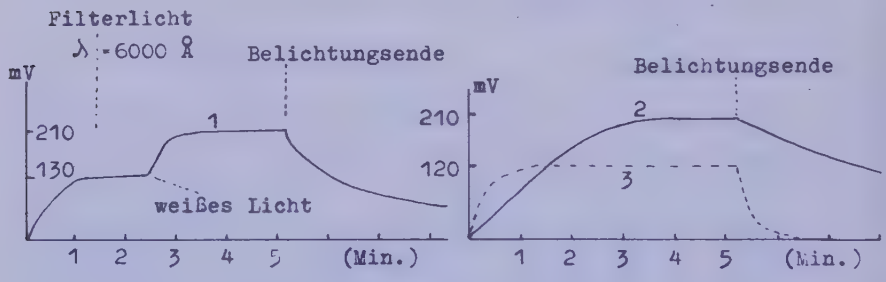
Abbildung 72

$E_{\infty} = f(t)$

umgezeichnete Registrierkurven

Zellentyp 1:
AgBr/Agfa 10

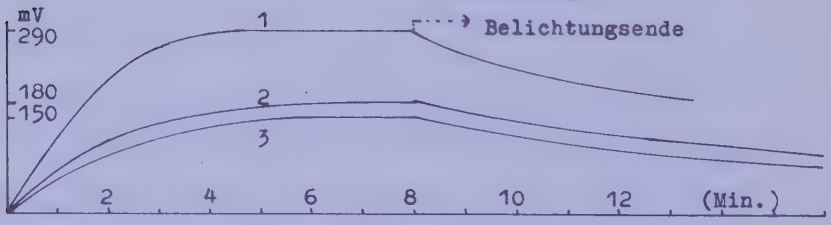
Abbildung 73



Kurve 1: In Luft gemessen, undotiert
Kurve 2: Im Vakuum gemessen, undotiert
Kurve 3: Im Vakuum gemessen, dotiert mit Jod

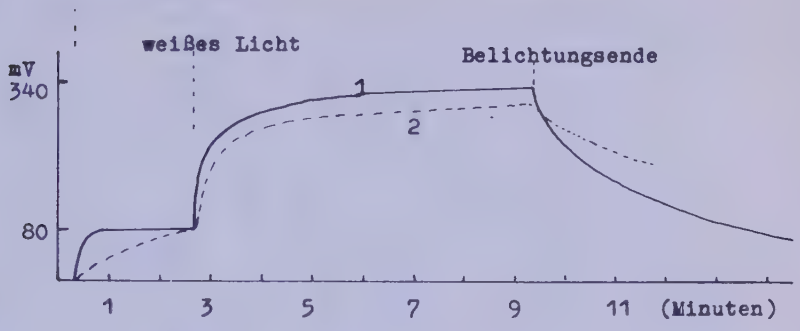
Zellentyp 2: AgBr/Phthalocyanin

Abbildung 74



Kurve 1: Messung nach 15 Minuten Evakuierungszeit
" 2: " " 35 " "
" 3: " " 15 Stunden "

Belichtungsbeginn mit Filter (λ = 5700 Å)

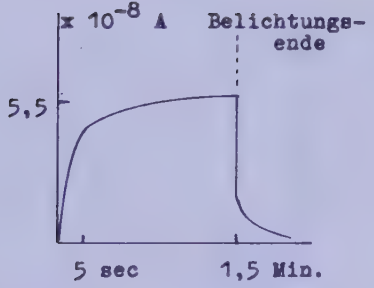


$E_\infty = f(t)$, Zellentyp 1: AgBr/Agfa 10

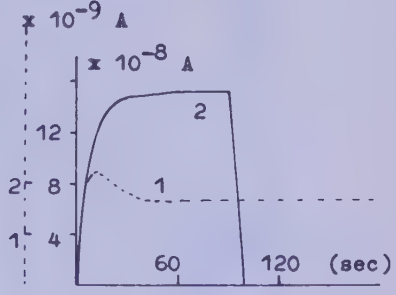
Kurve 1: In Luft gemessen
Kurve 2: Im Vakuum gemessen

Abbildung 75

Umgezeichnete Registrierkurven



Zellentyp 1: AgBr/Agfa 10
Belichtung mit weißem Licht



Zellentyp 2: AgBr/Cu-
Phthalocyanin
Kurve 1: Belichtung mit
Filterlicht (λ =6000 Å)
Kurve 2: Belichtung mit
weißem Licht

$I_D = f(t)$, Abbildung 76

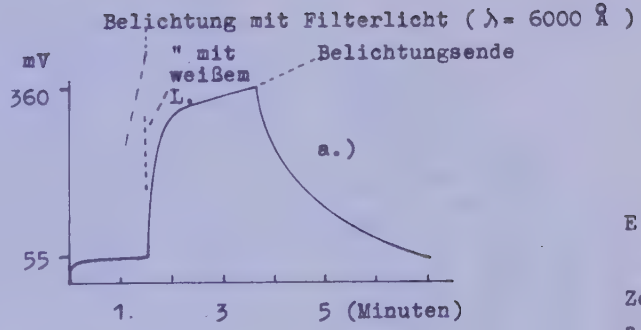


Abbildung 77

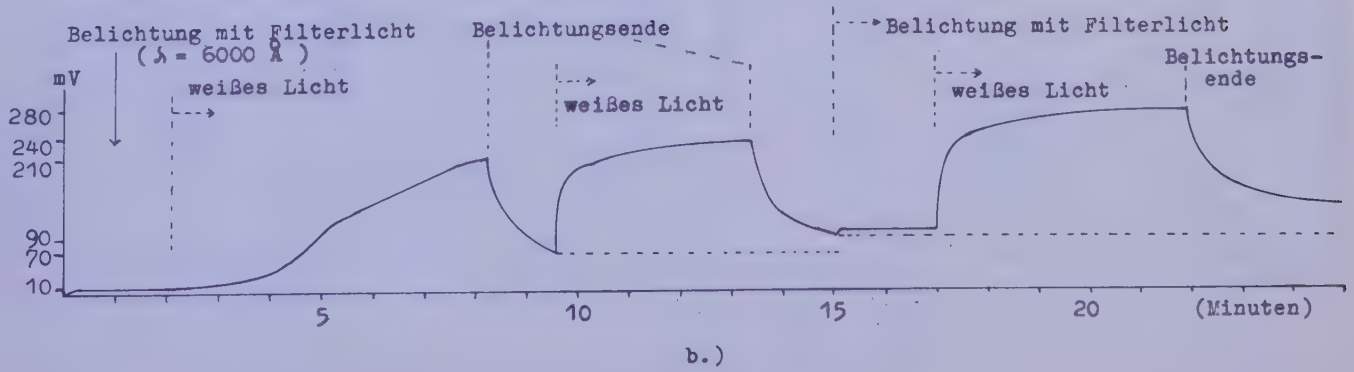
$E_\infty = f(t)$, (Vorbelichtungseinfluß)

Zellentyp 2: AgBr/Cu-Phthalocyanin

a.) Nach vielen Belichtungen gemessen

b.) Meßbeginn nach 85-stündigem Stehen im Dunkeln

Umgezeichnete Registrierkurven



b.)

stoff aufliegende Elektrode im Dunkeln zuerst negativ geladen, wird während der Belichtung aber positiv und bleibt danach auch im Dunkeln über längere Zeit positiv geladen. Die Messung der Kurzschlußstromrichtung gibt die Farbstoffelektrode ebenfalls als positiven Pol an.

Im Vakuum wirkt sich möglicherweise die Tatsache aus, daß Rhodamin B als n-Leiter erst im Vakuum eine merkliche Photoleitung aufweist, denn die Farbstoffschicht zeigt nach einigen Belichtungen zuerst eine negative Ladung. Während der Belichtung ändert sich jedoch das Ladungsvorzeichen; die Farbstoffschicht geht kurzzeitig über den positiv in den negativ geladenen Zustand über. Analoge Beobachtungen konnten bei den Kurzschlußstrommessungen gemacht werden. (Siehe die Abbildungen 78 - 80).

4.47 Kombination AgJ/organischer Photoleiter (Anordnung I).

4.471 Größenordnung der Photospannung.

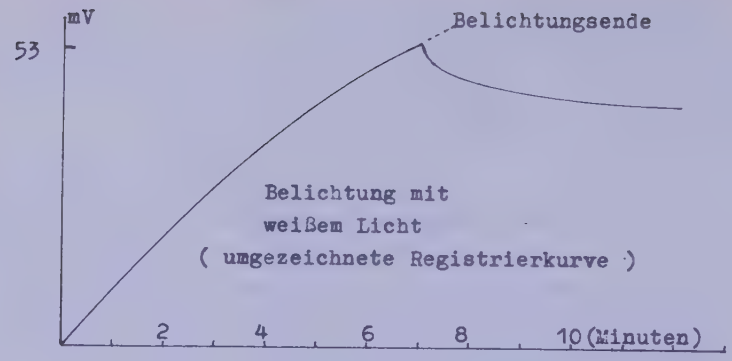
In der Tabelle 42 sind die maximalen Photospannungswerte der Kombinationen AgJ/Farbstoff aufgeführt.

Tabelle 42

Zellenaufbau: Ag/AgJ/Farbstoff/Ag

Die Farbstoffschicht ist bei Belichtung positiv geladen:

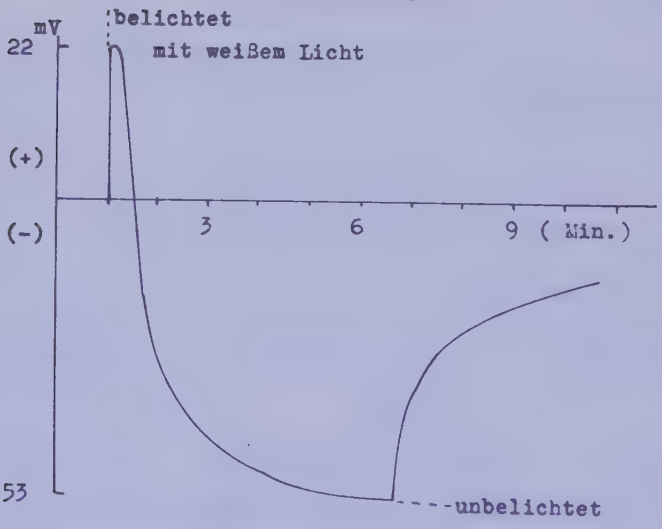
Zellentyp Nr.	/ Farbstoff	/Photospannung(mV)
1	Agfa 10	200
2	FX 79	230
3	Cu-Phthalocyanin	320-490
Die Farbstoffschicht ist bei Belichtung negativ geladen:		
4	Malachitgrün	150
5	Pinacyanol	60
6	Kristallviolett	15
7	Rhodamin B (sublimiert)	350
7A	" " (aus Lösung)	250-300



Zellentyp 3: AgBr/Rhodamin B, in Luft gemessen

$E_\infty = f (t)$

Abbildung 78



Zellentyp 3: AgBr/Rhodamin B, im Vakuum gemessen
$E_\infty = f (t)$, umgezeichnete Registrierkurve

Abbildung 79

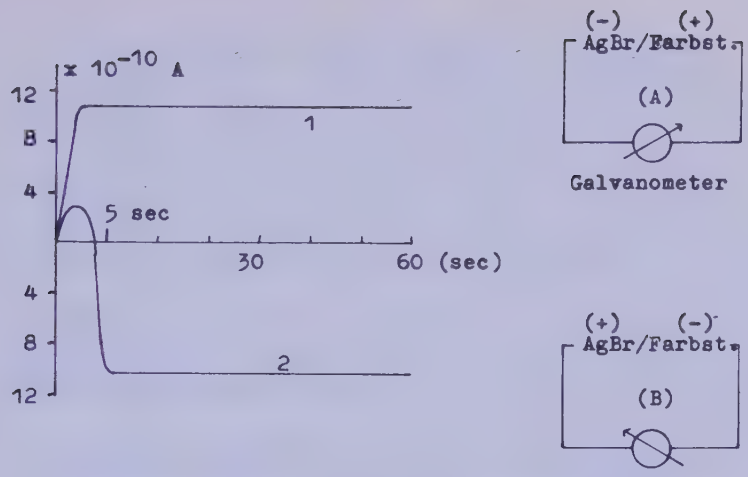
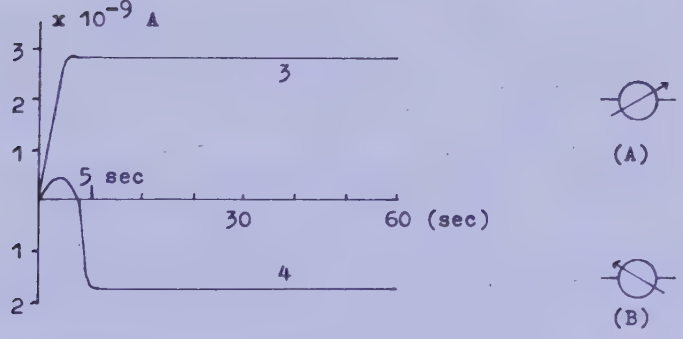


Abbildung 80

I_o = f (t), Zellentyp 3: AgBr/Rhodamin B
umgezeichnete Registrierkurven

Kurve 1: In Luft gemessen } Belichtung mit Filterlicht (λ = 6000 Å)
" 2: Im Vakuum gemessen }

Kurve 3: In Luft gemessen } Belichtung mit weißem Licht
" 4: Im Vakuum gemessen }



Die Meßwerte der Zellentypen Nr. 1 - 7A zeigen, daß nur dann reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden, wenn sich die Farbstoffschichten gut abscheiden lassen. Mehrere Versuche mit den Farbstoffen Eosin und Phenosafranin schlugen fehl, weil sich entweder Kristallnadeln ausschieden oder die Schichten immer wieder aufrissen. Dagegen sind Zellen von einwandfreier Beschaffenheit sehr lange Zeit beständig.

Aus der Tabelle 42 geht hervor, daß man die AgJ/Farbstoffkombinationen in zwei große Gruppen auf Grund der bei der Photospannungsmessung erhaltenen Ladung der Farbstoffschichten einteilen kann, nämlich:

a.) Die Farbstoffschicht ist bei Belichtung positiv geladen.

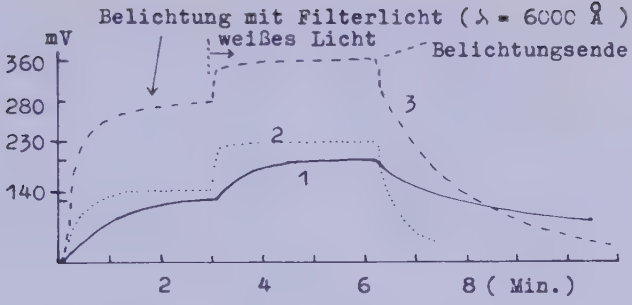
b.) Die Farbstoffschicht ist bei Belichtung negativ geladen.

4.472 AgJ/Farbstoff-Kombinationen mit positiver Ladung der Farbstoffschicht.

Eine positive Ladung der Farbstoffschicht weisen bei Belichtung die Merocyanin- und Phthalocyaninfarbstoff/AgJ-Kombinationen auf (Zellentyp 1 - 3).

Die Photospannungen sind bei allen Zellen dieser Bauart größer als 200 mV. Die höchsten Photospannungen wurden am Zellentyp 3 gemessen, sie schwanken zwischen 320 und 490 mV. Die Höhe der Photospannung hängt von der Zellenbeschaffenheit ab (siehe Abbildung 81 - 83).

Nach mehrmals hintereinander erfolgenden Belichtungen bilden sich stets etwas geringere Photospannungen aus, da der Dunkelwert meist nicht genügend Zeit zum Abklingen auf seinen ursprünglich tiefen Wert zur Verfügung hat. Diese Erscheinung läßt sich durch längere Dunkelpausen im Vakuum beheben (siehe Abbildung 81). Am Zellentyp 3 konnte jedoch nach solchen längeren Dunkelpausen - meist blieben die Zellen über Nacht stehen - beobachtet werden, daß sich bei erneuter Belichtung nur eine sehr träge und geringe

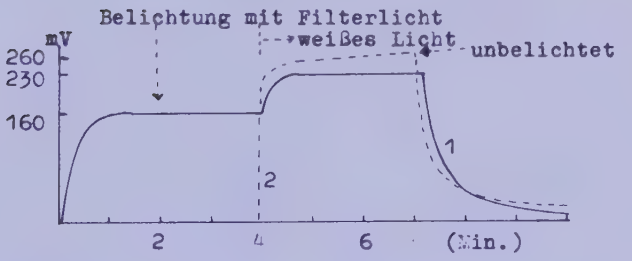


Zellentyp: AgJ/Agfa 10, $E_\infty = f(t)$

Kurve 1: Undotiert
Kurve 2: Messung nach der Dotierung mit o-Chloranil
Kurve 3: Messung 15 Stunden nach der Dotierung
(Dunkelpause)

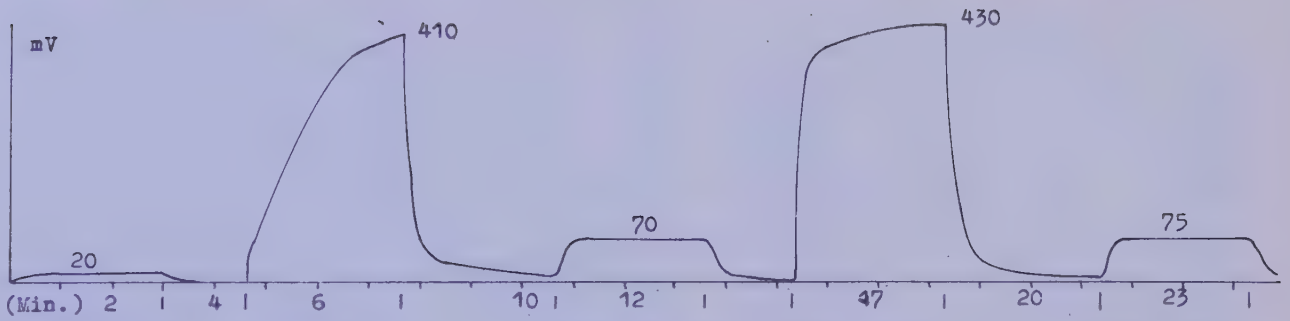
Abbildung 81

Umgezeichnete Registrierkurven



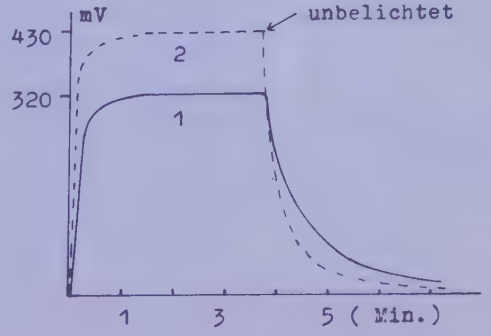
Zellentyp: AgJ/FX 79, $E_\infty = f(t)$

Kurve 1: Undotiert
Kurve 2: Messung nach der Dotierung mit o-Chloranil



$E_\infty = f(t)$, Meßbeginn nach 60-stündigem Stehen im Dunkeln, Zellentyp 3: AgJ/Cu-Phthalocyanin

Abbildung 82



Umgezeichnete Registrierkurven

$E_\infty = f(t)$
Zellentyp 3: AgJ/Cu-Phthalocyanin
Kurve 1: Undotiert
Kurve 2: Dotiert mit Jod

Abbildung 83

Photospannung einstellte. Wiederholte man die Belichtung mit weißem Licht in kurzen Zeitabständen mehrmals, so nahm die Trägheit laufend ab und die Photospannung wuchs auf ihren alten Wert an. Dieser "Vorbelichtungseinfluß" war bei den AgJ/Cu-Phthalocyanin-Kombinationen besonders ausgeprägt, wurde aber auch an anderen Zellen beobachtet (vergleiche Abschnitt 4.463 und Abbildung 82).

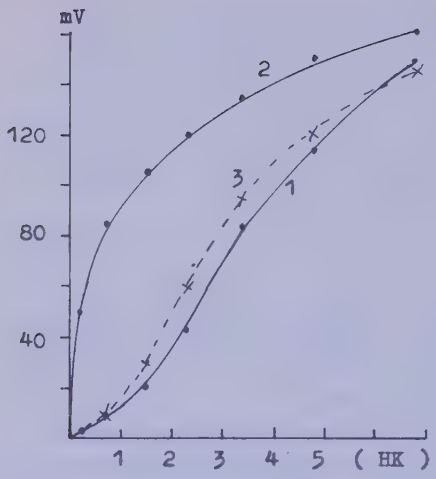
Die Belichtungsrichtung ist für die Bildung des photovoltaischen Effekts ohne Bedeutung.

Die Zellentypen 1 - 3 zeigen erwartungsgemäß infolge des großen Elektrodenabstands keinen Kurzschlußstrom. Man beobachtet aber eine Zunahme der Photospannung mit der Belichtungsintensität (Abbildung 84).

Die Messung der spektralen Empfindlichkeit der Photospannung vom Zellentyp 1 und 2 weist eine starke Verschiebung des AgJ-Spektrums nach längeren Wellen auf. Der Zellentyp 3, dessen Messung nur nach immer wieder durchgeführter Vorbelichtung mit weißem Licht (siehe vorstehend) zum Ziel führte, zeigt eine geringere, aber immer noch längerwellige Abweichung vom AgJ-Spektrum (Abbildung 85).

Die Dotierung des Zellentyps mit o-Chloranil führt zur Erhöhung der Photospannung, Erniedrigung des Dunkelwertes und zu einer Verringerung der Trägheit bei Belichtungsbeginn und - ende. Die Farbstoffschicht bleibt hierbei unverändert positiv geladen (Abbildung 81). Die Photospannung steigt mit der Zunahme der Belichtungsintensitäten an (Abbildung 84). Die Abhängigkeit von der Wellenlänge erfährt durch die Dotierung keine Änderung (Abbildung 85). Ein Kurzschlußstrom ist nicht zu beobachten.

Der Zellentyp 3 wurde mit Jod dotiert (Abbildung 83), wobei zu beachten ist, daß ein Jodüberschuß das Elektrodenmaterial zerstört und auch die Farbstoffschichten angreift. Das Verhalten nach der Dotierung ist völlig analog dem an den vorstehend beschriebenen Zellen; als einzige Abweichung zeigen die Zellen einen Kurzschlußstrom in der Größenordnung von 4×10^{-10} A und einen sehr geringen Photostrom ($10^{-9} - 10^{-10}$ A).



$E_\infty = f(t)$

Kurve:	1	2	3
HK	mV	mV	mV
0,2	3	50	
0,7	10	85	10
1,5	20	105	30
2,3	43	120	60
3,4	84	135	95
4,8	114	150	120
6,8	149	160	145

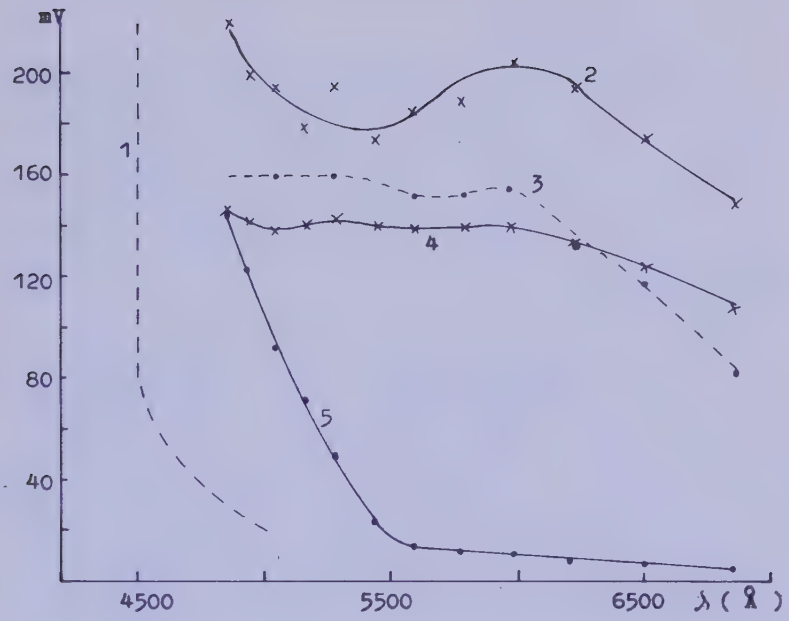
Belichtung mit Filterlicht
(λ = 6000 Å)

Kurve 1: Zellentyp 3: AgJ/Cu-Phthalocyanin, undotiert
" 2: " 2: " /FX 79, undotiert
" 3: " 1: " / Agfa 10, dotiert mit o-Chloranil

Abbildung 84

Tabelle zur Abbildung 85:

Kurve Nr.:	2	3	4	5
λ(Å)	mV	mV	mV	mV
6850	150	82	108	5
6500	175	118	125	7
6220	195	134	135	8
5980	205	156	140	12
5765	190	153	140	13
5580	185	152	140	15
5420	175		140	25
5275	195	160	143	50
5150	180		140	72
5035	195	160	139	92
4935	200		141	123
4845	220		142	145



$E_{\omega} = f(\lambda)$

Kurve 1: Spektrale Empfindlichkeit des AgJ (nach Terenin), diese Kurve stellt die Photoleitfähigkeit dar.
Kurve 2:
Zellentyp 1: AgJ/Agfa 10, dotiert mit o-Chloranil
Kurve 3:
Zellentyp 2: AgJ/FX 79, dotiert mit o-Chloranil
Kurve 4:
Zellentyp 2: AgJ/FX 79, undotiert
Kurve 5:
Zellentyp 3: AgJ/Cu-Phthalocyanin, undotiert

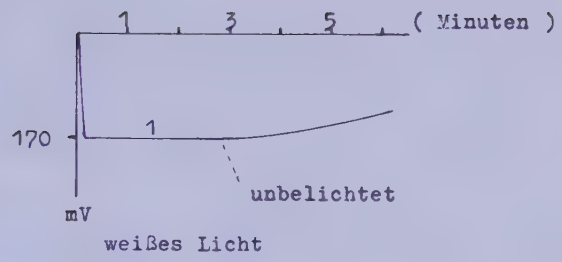
Abbildung 85

4.473 AgJ/Farbstoff-Kombinationen mit negativer Ladung der Farbstoffschicht.

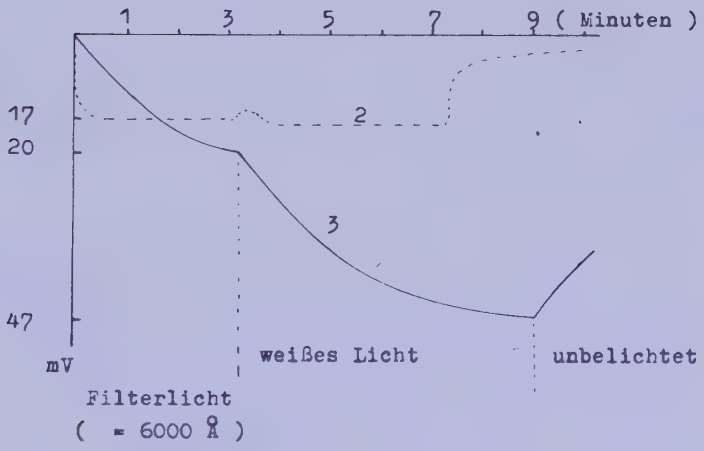
Eine negative Ladung der Farbstoffschicht weisen bei Belichtung - wie aus Tabelle 42 hervorgeht - die AgJ-Kombinationen mit den vakuum- bzw. n-leitenden Triphenylmethanfarbstoffen, Pinacyanol und Rhodamin B auf (Zellentyp Nr. 4 - 7A). Die Farbstoffabscheidung aus Lösung bringt den Nachteil mit sich, daß im Moment des Auftragens eines Farbstofflösungstropfens dieser sofort breitläuft und die ganze Zelle überzieht.

Eine Photospannung ähnlicher Größenordnung wie unter Abschnitt 4.472 beschrieben, wird von den Zellentypen Nr. 4, 7 und 7A gebildet. Dagegen erreichen AgJ/Pinacyanol- und AgJ/Kristallviolett-Zellen nur 60 bzw. 15 mV (Abbildung 86 und 87). Inwieweit das ähnliche Verhalten bei geringen Belichtungsintensitäten der AgBr/Kristallviolett-Zellen mit dem der AgJ/Kristallviolett-Kombinationen in Zusammenhang steht, muß noch geprüft werden. Die Photospannung ist unabhängig von der Belichtungsrichtung und nimmt mit der Belichtungsintensität zu. Am System AgJ/Malachitgrün (Zellentyp 4) ist zu beobachten, daß bei geringen Belichtungsintensitäten (Filterlicht) kaum ein Anstieg feststellbar ist; dagegen erhöht sich die Photospannung sprunghaft beim weiteren Ansteigen der Belichtungsintensität und geht schließlich in eine Sättigung über (Abbildung 88).

Da der Farbstoff Rhodamin B sowohl durch Sublimation als auch aus Lösung abzuscheiden ist, konnte geprüft werden, ob Unterschiede zwischen Zellen, deren Farbstoffschicht einmal durch Sublimation und zum andern durch Abscheidung aus Lösung erhalten wurde, festzustellen sind. Der Zellentyp 7 (sublimiert) zeigt bei Belichtung maximale Photospannungen von 350 mV, der Zellentyp 7A (aus Lösung abgeschieden) von 250 - 300 mV (die höhere Spannung stellt sich bei Belichtung nach längerem Stehen im Vakuum bei Dunkelheit ein, vergleiche den Abschnitt 4.472). Berücksichtigt man die von der Zellenbeschaffenheit abhängige Höhe



Kurve 1: Zellentyp 4: AgJ/Malachitgrün
" 2: " 6: " /Kristallviolett
" 3: " 5: " /Pinacyanol



$E_{\infty} = f (t)$, umgezeichnete Registrierkurven

(Die Farbstoffschichten sind bei Belichtung negativ geladen)

Abbildung 86

der Photospannung, dann macht sich also die Herstellungsart der Farbstoffschicht nicht weiter störend bemerkbar. Die beiden Zellentypen lassen übereinstimmend keine Kurzschlußströme erkennen. Die Photospannung nimmt mit der Belichtungsintensität zu, und der hier wieder auftretende - allerdings geringe - "Vorbelichtungseinfluß" (vergleiche vorstehend) verringert etwas die Trägheit bei Belichtungsbeginn (Abbildung 87 und 88).

Eine Dotierung dieser Farbstoffschichten in der Kombination mit AgJ wurde auf Grund der in Abschnitt 4.3 (siehe auch Tabelle 8) beschriebenen Ergebnisse nicht durchgeführt.

5. Diskussion der Ergebnisse.

5.1 Strukturabhängigkeit.

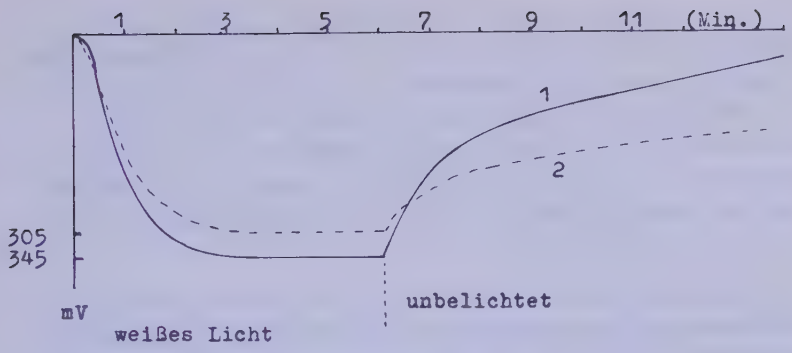
Frühere Untersuchungen an ionogenen Farbstoffen ließen - abgesehen von der strukturabhängigen Einteilung der Farbstoffe in Vakuum- und Sauerstoffphotoleiter (17) - einen größenordnungsmäßigen Zusammenhang der Photoströme mit der Struktur erkennen, der nicht auf Verunreinigungen zurückzuführen ist. Folgende Beziehungen konnten in der Querfeldanordnung festgestellt werden:

a.) Bei den Triphenylmethanfarbstoffen hängt - wie bereits Nelson (35) beobachtete - die Größe der Photoleitfähigkeit von der Anzahl der Methylgruppen der Aminogruppe ab. Der Ersatz einer Methyl- durch eine Äthylgruppe wirkt ebenso empfindlichkeitsmindernd wie Wasserstoff oder eine Phenylgruppe, so daß man die photoaktivierende Wirkung in folgender Reihe zum Ausdruck bringen kann (46):

$$-CH_3 > -C_2H_5, -H, -C_6H_5.$$

Die deutliche Beeinflussung wurde mit dem Hyperkonjugationseffekt (67, 68) in Zusammenhang gebracht, demzufolge die σ-Elektronen der CH_3-Gruppen als Quasi-π-Elektronen wirken.

b.) Weiterhin wurde die Beobachtung gemacht, daß Tri-



$E_\infty = f(t)$, umgezeichnete Registrierkurven

Kurve 1: Zellentyp 7: AgJ/Rhodamin B (sublimiert)
" 2: " 7A: " / " " (aus Lösung)
(Farbstoffschicht bei Belichtung negativ geladen)

Abbildung 87

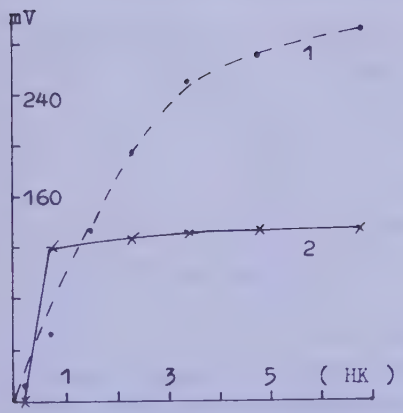


Abbildung 88

Kurve:	1 /	2
HK /	mV /	mV
0,2	10	0
0,7	55	120
1,5	135	
2,3	195	126
3,4	250	130
4,8	270	131
6,8	290	132

$E_\infty = f(t)$, Belichtung mit Filterlicht (λ=6000 Å)

Kurve 1: Zellentyp 7A: AgJ/Rhodamin B (aus Lösung)
" 2: " 4: " /Malachitgrün

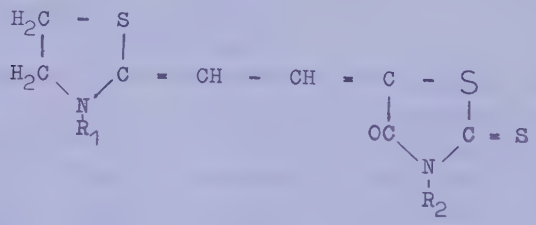
methincyanine (oder Karbocyanine) - die drei Methingruppen enthalten (wie z.B. Pinacyanol) - wesentlich besser photoleitend sind als Verbindungen mit zwei oder nur einer Methingruppe (d.h. Mono- bzw. Isocyanine, wie Orthochrom T, Pinaverdol u.a.). Die Photoaktivität nimmt also mit der Anzahl der Methingruppen, d.h. mit der Verlängerung der konjugierten Kette, zu.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun an einer großen Zahl nichtionogener Farbstoffe (47 Merocyanine) geprüft, inwieweit die vorstehend beschriebenen Beobachtungen auch für diese Stoffklasse gelten und ob noch zusätzliche Strukturabhängigkeiten der Photoleitfähigkeit vorhanden sind.

Um einen Vergleich zwischen den 47 verschiedenen Merocyaninen überhaupt zu erreichen, werden die Farbstoffe in 13 Gruppen unterteilt (vergleiche Tabelle 2, Gruppe A - M) und die Farbstoffe unter gleichen Bedingungen - Verwendung derselben Rhodium-Querfeldzelle, übereinstimmende Aufdampfbedingungen usw. - auf ihre Photoleitfähigkeit hin untersucht.

Folgende Abhängigkeiten von der Struktur der Farbstoffe werden bei diesen Messungen erhalten:

A.)



In dieser Gruppe, in der in den beiden Fünfringen Schwefel eingebaut ist, zeigt sich eine Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit vom Substituenten R_2 in folgender Weise:

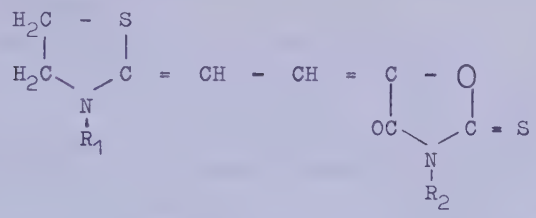
R_2: -Allyl > $-CH_3$; $-C_2H_5$ > $-CH_2COOH$ > $-CH(CH_3)_2$ >

> $-C_6H_4-OC_2H_5$ > $-C_6H_5$

Daneben bewirkt eine Methylgruppe gegenüber einer Äthylgruppe

als Substituent R_1 eine höhere Photoleitfähigkeit.

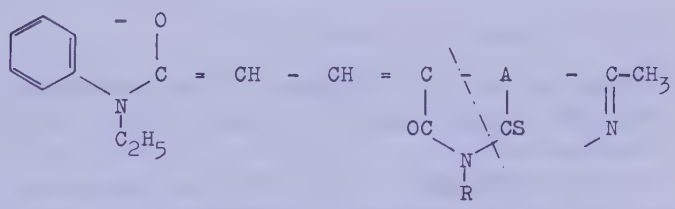
B.)



Diese Farbstoffe sind bis auf ein Sauerstoffatom an Stelle des Schwefels im zweiten Fünfring analog A gebaut. Da nur fünf Farbstoffe dieser Gruppe vorhanden waren, ist lediglich folgende Feststellung möglich: Der Substituent R_1 läßt die gleiche Wirkung wie schon bei Gruppe A ($-CH_3 > -C_2H_5$) erkennen. Die Größenordnung der Photoleitfähigkeit wird jedoch durch Veränderung des Substituenten R_2 entgegengesetzt zur Farbstoffgruppe A beeinflußt,d.h. es gilt:

$$-C_2H_5 > -CH_3 > -\text{Allyl}.$$

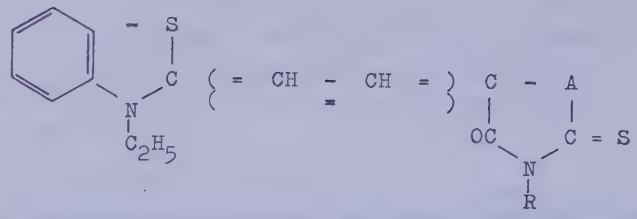
C - D.)



Eine Vertauschung der Atome innerhalb eines Fünfrings wirkt sich in Bezug auf die Photoleitfähigkeit stark aus, wie die zur Gruppe C und D gehörenden Farbstoffe erkennen lassen. Der Ersatz des "A" im Fünfring (siehe Formel) durch Sauerstoff, Schwefel oder eine NH-Gruppe bewirkt eine Änderung der Reihenfolge der die Photoleitfähigkeit beeinflussenden Substituenten R. Das vorliegende Farbstoffmaterial erlaubt die Feststellung, daß Methyl- und Äthylgruppen die Photoleitfähigkeit erhöhen, während Allyl- und Phenylgruppen dagegen vermindernd wirken. Diese Ergebnisse

stimmen mit den Beobachtungen an der Farbstoffgruppe B überein.

E - F.)



Aus den Meßergebnissen dieser Gruppen ist ersichtlich, daß sich im Falle eines S-Atoms an Stelle von "A" im Fünfring und einer Methyl- oder Äthylgruppe am N-Atom eine sehr hohe Photoleitfähigkeit ausbildet. Der Einfluß der Anzahl der Doppelbindungen zwischen den beiden Heteroringen geht aus der unterschiedlichen Photoleitfähigkeit der Farbstoffe Agfa 9 und Agfa 10 hervor: Die Photoleitfähigkeit des Farbstoffs Agfa 10 (mit zwei Doppelbindungen) ist um 3 Zehnerpotenzen größer als die des Farbstoffs Agfa 9.

G - M.) (Formeln siehe Seite 39 - 41).

Da von den jeweiligen Gruppen nur drei Farbstoffe zur Verfügung standen, können nur folgende Feststellungen getroffen werden:

Es bilden sich stets dann höhere Photoströme aus, wenn durch den Bau des Farbstoffs die Möglichkeit zur Bildung eines symmetrischen π-Elektronensystems mit weitgehendem Bindungsausgleich zwischen Doppel- und Einfachbindungen gegeben ist (vergleiche K. - M).

Zusammenfassend kann festgestellt werden:

Die Merocyaninfarbstoffe zeigen ein ähnliches strukturabhängiges Verhalten bei Belichtung, wie es zum Teil auch die ionogenen Farbstoffe aufweisen.

1. Fördernder Einfluß der Methylgruppen (und auch der Äthylgruppen) im Vergleich zu $-C_6H_5$ und -H auf die Photoleitfähigkeit.

2. Erhöhung der Photoleitfähigkeit durch Vergrößerung der Zahl der Doppelbindungen zwischen den vorhandenen Ringsystemen.
3. Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit von der Symmetrie des π -Elektronensystems.

Da diese Untersuchungen für die Synthese von eventuell besonders gut photoleitenden organischen Verbindungen von Bedeutung sein können, wäre eine Fortführung dieser Prüfungen der Strukturabhängigkeit der Photoleitfähigkeit unter Verwendung weiterer Farbstoffe von großem Interesse.

5.2 Die lichtelektrischen Eigenschaften der nichtionogenen Farbstoffe.

Aus den verschiedenen Messungen ist ersichtlich, daß die nichtionogenen Farbstoffe (Merocyanine, Phthalocyanine) dasselbe photoelektrische Verhalten zeigen, wie die in früheren Arbeiten eingehend untersuchten ionogenen Farbstoffe (6, 13, 16, 17, 19, 50).

Reversibilität:

Die Photoleitfähigkeit der Farbstoffe ist ein reversibler Effekt, der auch bei häufigen Belichtungen und Verdunklungen größenordnungsmäßig nicht geändert wird. Dieses Verhalten spricht deutlich gegen photochemische Zersetzungstheorien als Ursache der Photoleitfähigkeit.

Spannungsabhängigkeit:

Entsprechend dem Ohm'schen Gesetz ist die Photoleitfähigkeit der Farbstoffe im Bereich eines schwachen elektrischen Feldes unabhängig von der Feldstärke. Das heißt, der Photostrom der Farbstoffzellen wächst mit zunehmender Spannung linear an. Bei höheren Spannungen können jedoch an verschiedenen nichtionogenen Farbstoffen Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz auftreten, wie sie auch an anderen organischen Photoleitern beobachtet werden. Eine endgültige theoreti-

sche Erklärung für dieses Verhalten wurde bisher nicht gefunden(37, 40,69 - 73).

Intensitätsabhängigkeit:

Mit der Vergrößerung der Lichtintensität nimmt der bei bestimmten Spannungen wahrnehmbare Photostrom linear zu.

Zeitabhängigkeit:

Der bei bestimmten Spannungen beobachtete Photostrom bleibt auch bei sehr langen Belichtungszeiten konstant. Dieses Verhalten deutet auf einen elektronischen Charakter des Effekts hin, da im Fall einer Ionenleitung bei langen Belichtungszeiten eine Verringerung der Photoleitfähigkeit eintreten müßte.

Gaseinfluß:

Bei der Prüfung der Abhängigkeit der Farbstoffphotoleitfähigkeit von der Gasart konnte eine Beeinflussung durch Sauerstoff festgestellt werden. Die Photoleitfähigkeit wird durch Sauerstoff erhöht, ein Effekt, der auf einen p-Leitungsmechanismus der Farbstoffleitfähigkeit hinweist. Dieses an einer großen Zahl nichtionogener Merocyaninfarbstoffe beobachtete Verhalten kann als Beweis für die früher ausgesprochene Regel (vgl. 10, 74) gelten, nach der die zu bestimmten Farbstoffklassen gehörenden Farbstoffphotoleiter - z.B. die zu den Triphenylmethanfarbstoffen zählenden Verbindungen - den gleichen Leitungsmechanismus (n- bzw. p-Typ) haben. Während z.B. die Triphenylmethanfarbstoffe n-Leiter sind, zählen die in dieser Arbeit eingehend untersuchten Merocyaninfarbstoffe sowie auch die Phthalocyanine zu den p-Leitern.

5.3 Dotierung.

Erstmals wurde die Dotierungsmöglichkeit organischer Halbleiter im Zusammenhang mit der Klärung des Primärprozesses der Photosynthese von Kearns, Tollin und Calvin an p-leitenden

Phthalocyaninen (1, 58) und von Hoegl u.a. (42 - 44) an elektrophotographisch interessierenden Hochpolymeren (z.B. Luvican) untersucht.

Es war deshalb die Frage von Bedeutung, ob sich durch Dotierung auch eine Änderung der Leitfähigkeit der p-leitenden Merocyanine erreichen läßt und inwieweit eine Übereinstimmung mit den bisher an einigen organischen Halbleitern (z.B. Hochpolymeren) beobachteten Dotierungseffekten besteht.

Zur Prüfung der Dotierungswirkung wurde die Photoleitfähigkeit des undotierten Farbstoffs mit der in der gleichen Anordnung gemessenen Photoleitung des dotierten Farbstoffs verglichen. Der Dotierungsmittelzusatz erfolgte dabei entweder durch Sublimation oder durch Aufsprühen einer verdünnten Lösung. Von den als Dotierungsmittel angewandten Verbindungen (vgl. Tabelle 7 auf Seite 51) - die sich durch Elektronenacceptoreigenschaften auszeichnen - ist bekannt, daß sie an organischen Feststoffen Änderungen der elektrischen Dunkel- und Photoleitfähigkeit hervorrufen können: Akamatu, Inokuchi u.a. (75 - 77) beobachteten beispielsweise an mehrkernigen Kohlenwasserstoffen (Violanthren, Perylen) durch Halogene eine 10^7 - 10^9-fache Erhöhung der Leitfähigkeit gegenüber der reiner Kohlenwasserstoffe, so daß Verbindungen mit spezifischen Leitfähigkeiten in der Größenordnung von 10^{-1} $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ erhalten wurden. Chloranil, Bromanil, Jodanil und andere Elektronenacceptoren wirkten auch auf die Leitfähigkeit organischer Feststoffe fördernd ein (vgl. hierzu Briegleb 47). Kepler u.a. (78, 79) stellten fest, daß Molekülkristalle, die starke Elektronendonatoren und -acceptoren geordnet eingebaut enthalten, große elektrische Leitfähigkeit besitzen. Technisch bedeutsame Ergebnisse, vor allem auf elektrophotographischem Gebiet angewandt, wurden in einer Reihe von Patenten von Hoegl, Cassiers u.a. (42 - 44) festgehalten, die sich mit einer starken Erhöhung der lichtelektrischen Empfindlichkeit durch Einbau der in Tabelle 7 aufgeführten Elektronenacceptoren an synthetischen Hochpolymeren befassen.

Folgende Ergebnisse wurden nun an den p-leitenden Mero-

cyaninfarbstoffen und an den p-leitenden Phthalocyaninen erhalten:

Eine Zugabe von Spuren der genannten Elektronenacceptoren führte an den Merocyaninen zu einer Photoleitfähigkeitserhöhung um das 5 - 1700-fache (vgl. Tabelle 8 auf Seite 52). Zum Vergleich sind in der Tabelle die Ergebnisse von Kearns, Tollin und Calvin (58, 59) angeführt, die an Phthalocyaninen durch o-Chloranilspuren ($2 \cdot 10^{-5}$ Mole) Photoleitfähigkeitssteigerungen um das $5 \cdot 10^{4}$-fache ermittelten.

Die Dotierungswirkung ist von der Dotierungsmittelmenge abhängig. Wie die Kurven auf Seite 55 zeigen, nimmt die Photoleitfähigkeit mit der Erhöhung der Dotierungsmenge zu und nähert sich schließlich einem Sättigungswert. Man erkennt, daß o-Chloranilmengen in der Größenordnung von 10^{-7} Mol/cm^2 bzw. Jodmengen von 10^{-8} M./cm^2 einen merkbaren Dotierungseffekt hervorrufen. Durch Konzentrationen, die über den die Photoleitfähigkeitserhöhung bewirkenden Grenzwerten liegen, wird die Photoleitfähigkeit wieder vermindert, die Dunkelleitfähigkeit jedoch weiter erhöht. Die spezifische Dunkelleitfähigkeit kann dabei an Phthalocyaninen Werte bis 10^{-2} $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ erreichen. Während bei Zugabe von Dotierungsstoffen unter der Grenzkonzentration keine Änderung der Farbstoffabsorption eintritt, machen sich höhere Konzentrationen - von der hohen Dunkelleitfähigkeit abgesehen - in Farbänderungen bemerkbar.

Die verschiedenen Elektronenacceptoren unterscheiden sich teilweise um Größenordnungen in ihrer Dotierungswirksamkeit. Die stärkste Dotierungswirkung zeigt an den Merocyaninen auf Grund der bisherigen Messungen Jod und o-Chloranil, dann folgen Tetrajodphthalsäureanhydrid, Dibrombernsteinsäure, Tetracyanoäthylen, p-Chloranil, p-Bromanil und m-Dinitrobenzol.

Die Gasabhängigkeit der Photoleitfähigkeit an reinen Farbstoffen wird durch Dotierung nicht geändert (vgl.Abb. 33).

Da die Gasabhängigkeit der Photoleitfähigkeit mit dem Leitungscharakter der Halbleiter verbunden ist (80, 81) und eine Bestimmung des Vorzeichens der Ladungsträger ermöglicht, beweisen diese Messungen, daß der Leitfähigkeitscharakter der Merocyanine durch Dotierung nicht beeinflußt wird; sie sind stets p-Leiter.

Die Photoleitfähigkeit der dotierten Farbstoffe bleibt bei langen Belichtungszeiten konstant (Abbildung 35 u. 36), womit bewiesen sein dürfte, daß die Photoleitfähigkeit der dotierten (wie auch der undotierten) Farbstoffe elektronischer Natur ist und nicht auf eine Wanderung von im Licht gebildeten Ionen zurückgeht. Die Reversibilität der Photoeffekte steht hiermit im Einklang. Bemerkt sei, daß an o-Chloranil-dotierten Violanthrenzellen bei 90 Volt Spannung ein Dunkelstromfluß in der Größenordnung von 10^{-3} A tagelang ohne Abnahme beobachtet wurde (59), was wiederum für eine elektronische Leitung in dotierten organischen Verbindungen spricht.

Bei geringen Feldstärken ist in Übereinstimmung zu den anorganischen Photoleitern das Ohm'sche Gesetz erfüllt und außerdem eine lineare Beziehung zwischen Photostrom und Lichtintensität gegeben (Abbildung 37).

Durch die Dotierung kann die Quantenausbeute des kurzzeitig fließenden Photostroms um Größenordnungen erhöht werden (siehe Abbildung 39). Es lassen sich somit weniger gut leitende organische Systeme derart verbessern, daß sie mit gut photoleitenden Farbstoffen - wie Malachitgrün, Pinacyanol u.a. - ,die eine Quantenausbeute von 0,3 bis 0,5 aufweisen (46), weitgehend übereinstimmen. Hervorzuheben ist, daß durch die Dotierung auch Quantenausbeuten größer 1 an organischen Farbstoffphotoleitern gemessen werden konnten, wie sie beispielsweise auch an CdS-Photozellen beobachtet wurden (60).

Bemerkt sei, daß die UR-Spektren der Merocyaninschichten durch eine Dotierung geringe Veränderungen erkennen lassen (siehe Abbildung 40). Inwieweit ein Zusammenhang dieses Effekts mit den Leitfähigkeitsänderungen besteht, steht noch dahin.

5.31 Zum Mechanismus der Dotierungswirkung.

Auf Grund der Reproduzierbarkeit der Messungen und der Reversibilität der Photoleitfähigkeit der dotierten Farbstoffschichten dürfte die Annahme ausscheiden, es würde hier ein schwer definierbarer Nebeneffekt oder eine durch das Dotierungsmittel bewirkte photochemische Zersetzungsreaktion vorliegen.

Der Effekt steht mit dem elektronischen Leitungsmechanismus der organischen Halbleiter (5, 21, 22, 40) in Einklang, da die Größenordnung der Quantenausbeute und die Konstanz von Dunkel- und Photoleitung der dotierten organischen Verbindungen bei langen Messungen nur mit der Bildung und Wanderung elektronischer Ladungsträger erklärt werden kann.

Die Erhöhung der Leitfähigkeit der p-leitenden Farbstoffschichten durch Zugabe von Elektronenacceptoren dürfte dabei sehr wahrscheinlich auf die von dem als Donator wirkenden Farbstoff zu den Acceptormolekülen übergehenden Elektronen zurückzuführen sein. Das bedeutet, daß die Acceptormoleküle bei Belichtung zusätzliche Defektelektronen durch "Charge-Transfer" (vergleiche Briegleb 47) in das Grundband des p-leitenden Farbstoffs bringen und somit dessen Leitfähigkeit erhöhen. Folgende experimentellen Befunde können noch als Hinweis für die Gültigkeit dieses Mechanismus angesehen werden:

a.) Der Leitungscharakter der organischen Farbstoffe verändert sich nicht durch Acceptorenzugabe. Demzufolge liegt auch nach der Dotierung ein elektronischer Leitungsmechanismus vor. Die Dotierungswirkung kann deshalb nur auf eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration oder auf eine Zunahme

der Beweglichkeit der Ladungsträger zurückgehen. Auf Grund von Elektronen-Spin-Resonanz-Messungen ist dabei die Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration wahrscheinlich, da diese Untersuchungen eine Zunahme ungepaarter Elektronen bei Dotierungsstoffzugabe erkennenlassen.

In diesem Zusammenhang sei noch auf Messungen des Seebeck-Koeffizienten an p-Phenylendiamin-Chloranil-Komplexen hingewiesen (82, 83), die direkt einen (elektronischen) p-Leitungsmechanismus an diesen dotierten organischen Farbstoffen beweisen.

b.) Die in Tabelle 7 aufgeführten Elektronenacceptoren können wohl zur Dotierung verschiedener p-leitender Verbindungen (Merocyanine, Phthalocyanine, Violanthren u.a.) Verwendung finden, eine Dotierung n-leitender Farbstoffe (z.B. Rhodamin B) gelang aber mit diesen Dotierungsstoffen bisher nicht. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß in diesem Fall die Möglichkeit für einen CT-Übergang nicht gegeben ist.

c.) Die aus Elektronen-Spin-Resonanz-Messungen abgeleitete Konzentration ungepaarter Elektronen wird an den dotierten Verbindungen durch Zugabe der Elektronenacceptoren in gleicher Weise wie die Photoleitfähigkeit erhöht. Man vergleiche hierzu die ESR-Messungen von Kearns und Calvin (59) an Violanthren/o-Chloranil-Systemen.

Bemerkenswerterweise zeigt die Photoleitfähigkeit der Merocyaninfarbstoffe eine Abhängigkeit von der Konzentration des Dotierungsmittels, wie sie auch für die ESR-Absorption der bisher auf die Elektronen-Spin-Resonanz hin geprüften dotierten Verbindungen charakteristisch ist. Eine direkte Bestätigung dieses Zusammenhangs durch ESR-Messungen an dotierten Merocyaninfarbstoffen wäre naturgemäß von großem Interesse.

5.4 Spektrale Sensibilisierung mit nichtionogenen Farbstoffen.

Die Untersuchungen der Photoleitfähigkeit der Farbstoffe gehen zum Teil auf Fragen zurück, die sich bei der Klärung des Mechanismus der spektralen Sensibilisierung des photographischen Prozesses ergaben (5, 49). Durch die photoelektrischen Untersuchungen konnte dabei ein Einblick in die Teilreaktionen des Sensibilisierungsvorgangs erhalten werden, der einen elektronischen Energieübertragungsmechanismus nahelegte (6, 84). Die geprüfte Kombination aus einem anorganischen und organischen Photoleiter stellt nun ein Modell dar, das unter Zugrundelegung der an organischen Farbstoffphotoleitern erarbeiteten experimentellen Möglichkeiten einem sensibilisierten anorganischen System nachgebildet ist, um die an der Grenzschicht zwischen sensibilisierendem Farbstoff und anorganischem Halbleiter bei Belichtung ablaufenden Vorgänge zugänglich zu machen.

5.41 Cadmiumsulfid.

Als Grundlage des Modells wurde die Kombination aus Farbstoffen (Merocyanine, Phthalocyanine u.a.) und photoleitendem Cadmiumsulfid gewählt, da die Möglichkeit der spektralen Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit des CdS durch verschiedene Messungen sichergestellt ist (7, 85, 86).

Über die Photoleitfähigkeit des CdS sind zahlreiche Veröffentlichungen erschienen (87 - 90). Da für die CdS/Farbstoffkombinationen weder Einkristalle noch CdS-Pulver verwendbar sind, wurde die photoleitende CdS-Komponente in Form dünner, gleichmäßiger, rötlich gefärbter und etwa 0,1 - 1 μ dicker Schichten hergestellt. In der rasterförmigen Querfeldanordnung sind spannungs- und intensitätsabhängige Photoströme bei 100 Volt Außenspannung in der Größenordnung von mA (Empfindlichkeit 0,1 A/Lux) zu messen. Die Quantenausbeute liegt zwischen 10 und 100, stimmt also mit den Literaturangaben überein (60).

Die spektrale Sensibilisierung der rasterförmigen CdS-

Zellen zeigt im Falle der Anwendung des Phthalocyanins eine kurzwellige und bei der Sensibilisierung mit den Merocyaninfarbstoffen Agfa 10, FX 79 und Nr. 30 sowie mit Rhodamin B eine langwellige Verschiebung des CdS-Spektrums. Eine anschließende Dotierung mit Tetracyanoäthylen, Jod oder Tetrajodphthalsäureanhydrid macht sich nicht in einer weiteren spektralen Verschiebung bemerkbar (Abbildung 48 - 51).

In der Anordnung I - die der Versuchsanordnung von Nelson nachgebildet ist - entstehen bei der Kombination von CdS mit Merocyaninen, Phthalocyaninen und anderen Farbstoffen Photospannungen in der Größenordnung bis zu 300 mV (siehe Tabelle 26 auf Seite 75). Eine so merkliche Photospannung konnte weder an CdS noch an Farbstoffen, die allein zwischen die beiden Elektroden gebracht wurden, gemessen werden. Die bei Belichtung gebildete Spannung muß somit ihre Ursache in der Kombination des anorganischen Halbleiters mit dem Farbstoff haben. Der Farbstoff wird dabei stets positiv und das CdS negativ aufgeladen. Bemerkenswerterweise konnte dabei auch bei Verwendung der photographischen Desensibilisatoren Malachitgrün und Kristallviolett als Farbstoffkomponente eine Photospannung gemessen werden, die in der Größenordnung von 50 - 100 mV liegt. Die Tatsache, daß auch Malachitgrün die Photoleitfähigkeit des CdS sensibilisiert, steht mit diesem Befund in Einklang (86).

Aus der spektralen Empfindlichkeit der Anordnung geht hervor, daß die Lichtabsorption im Farbstoff für die Photospannungsbildung mit entscheidend ist. Man beobachtet beispielsweise an einem CdS/Merocyanin-System eine Photospannung auch im langwelligen Spektralbereich, in dem das CdS selbst unempfindlich ist. Dies deutet auf einen Zusammenhang zwischen der spektralen Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit des CdS und der Photospannungsbildung der CdS/Farbstoffkombinationen hin.

Die Photospannung bildet sich bei Belichtung ziemlich langsam aus und geht nach Belichtungsende nur sehr träge auf den Dunkelwert zurück. Messungen der Abhängigkeit die-

ser Belichtungs- und Verdunklungsträgheit vom Elektrodenabstand sowie Dotierungsversuche - die Photospannung wird erhöht und die Trägheit verringert (Abbildung 54 und 55) - beweisen, daß für diesen Effekt die relativ großen Elektrodenabstände und die Hochohmigkeit der Farbstoffschichten verantwortlich sind. Aus den gleichen Gründen konnten bei dieser Anordnung nur Kurzschlußströme nach Dotierung der Farbstoffschicht (größer 10^{-10} A) festgestellt werden.

Trotz der Trägheit des Effekts scheidet eine photochemische Reaktion als Ursache aus, da die Photospannungen auch bei der Kombination des CdS mit äußerst lichtechten Farbstoffen (Phthalocyanine) entstehen und bei langen Belichtungszeiten konstant bleiben .

Ohne Zweifel stellt diese einfache Anordnung nur eine grobe Annäherung eines sensibilisierten Systems bzw. eines Photoelements dar. Jedoch zeigt sie, daß bei Verbindung eines sensibilisierenden Farbstoffs mit einem CdS-Photoleiter durch Belichtung eine elektronische Wechselwirkung zwischen diesen Stoffen ausgelöst wird, die zur Entstehung einer merklichen Photospannung führt.

Mit der Anordnung II werden Ergebnisse erhalten, die deutlicher als beim einfachen Modell auf eine elektronische Wechselwirkung hinweisen. Durch den Übergang zu dünnen Farbstoffschichten werden die photoelektrischen Eigenschaften ausgeprägter. Der Unterschied zu einer Reihe sensibilisierter Systeme besteht hier nur noch darin, daß die etwa 0,1 - 1 μ dicke Farbstoffschicht beim "echt" sensibilisierten System dünner ist und nicht völlig gleichmäßig auf dem anorganischen Halbleiter aufliegt. Es dürfte aber unwahrscheinlich sein, daß durch diesen Übergang zu dünneren und gleichmäßigen Schichten eine grundsätzliche Änderung der am Modell beobachteten Vorgänge zwischen Farbstoff und Halbleiter eintreten sollte. Andererseits ist auch eine Sensibilisierung mittels dicker Farbstoffschichten in der Grössenordnung von μ möglich (vgl. z.B. Nelson 7).

Wie bei der Anordnung I bilden sich bei Belichtung Photo-

spannungen ähnlicher Größenordnung aus, die hier aber weitgehend trägheitslos sind; der Farbstoff zeigt ebenfalls eine positive Ladung. Abweichungen hiervon wurden lediglich in einigen Fällen bei nicht einwandfreier Zellenbeschaffenheit, die sich auch bei der Messung der sensibilisierten Photoleitfähigkeit durch Überschläge störend bemerkbar machte, beobachtet. Wie beim einfachen Modell entstehen Photospannungen nur bei der Kombination des CdS mit einem Farbstoff, deren Größenordnung vom Elektrodenmaterial nicht beeinflußt wird. Infolge des geringen Elektrodenabstands zeigen diese Zellen erwartungsgemäß einen spannungsabhängigen Photostrom und schon im undotierten Zustand einen Kurzschlußstrom. Sowohl Photospannung als auch Kurzschlußstrom nehmen mit der Belichtungsintensität zu und bleiben über längere Belichtungszeiten konstant.

Bemerkenswerterweise zeigt die Photoleitfähigkeit des mit dem gleichen Farbstoff sensibilisierten CdS in der Anordnung II ein analoges langwelliges Aktionsspektrum, so daß ein Zusammenhang zwischen der Photospannungsbildung der CdS/Farbstoff-Kombination einerseits und der spektralen sensibilisierten Photoleitfähigkeit andererseits sichergestellt sein dürfte.

5.42 Zum Mechanismus der spektralen Sensibilisierung des CdS mit nichtionogenen Farbstoffen.

Für die Klärung der Effekte sind die Kontaktpotentialmessungen von Nelson (7) bedeutungsvoll, da diese die Möglichkeit eines Elektronenübergangs vom Farbstoff zum CdS sicherstellen. Inwieweit aber die aus den Kontaktpotentialen ableitbare Energiedifferenz der Leitungsbänder von Farbstoff und CdS mit der Photospannung in direkten Zusammenhang gebracht werden kann, steht dahin (vgl. 40). Erwähnt sei, daß Nelson das Fehlen einer Intensitätsabhängigkeit der Photospannung der in der Querfeldanordnung geprüften CdS/Farbstoff-Systeme als Bestätigung dieser Hypo-

these ansah (63). Wie aus Abbildung 60 hervorgeht, zeigen jedoch die CdS/Farbstoff-Photoelemente eine Intensitätsabhängigkeit von Photospannung und Kurzschlußstrom, so daß der genannte Zusammenhang den Effekt nicht ausreichend erklärt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen die Annahme zu, daß die Photospannungen und Kurzschlußströme in ähnlicher Weise wie die bekannter Photoelemente entstehen. Die Richtung des Kurzschlußstroms, die Intensitätsabhängigkeit, der n-Leitungsmechanismus des CdS und der p-Leitungsmechanismus der Farbstoffe sowie die sonstigen, den bekannten Photoelementen in entsprechender Weise zugehörigen lichtelektrischen Eigenschaften machen es wahrscheinlich, daß der Kurzschlußstrom und die Photospannung auf einen p-n-Photoeffekt zurückgehen (91).

In Übereinstimmung zu einer rein anorganischen p-n-Struktur dürfte sich hiernach an der Berührungszone der durch den Leitungscharakter voneinander abweichenden CdS- und Farbstoffschicht eine Raumladung und ein innerer Potentialunterschied (innere Diffusionsspannung V_D) ausbilden. Es ist anzunehmen, daß die Elektronen und Defektelektronen dem Konzentrationsgefälle folgen und in das p- bzw. n-leitende Gebiet diffundieren, so daß eine Grenzschicht mit einem negativen Ladungsüberschuß im p-Gebiet und einem positiven im n-Gebiet entsteht; mit anderen Worten: Es findet ein Ausgleich der Ferminiveaus statt (40, 92). Das auf diese Weise gebildete innere Feld trennt dann die durch Strahlungsabsorption gebildeten Elektronen-Defektelektronen-Paare und zieht die Elektronen in das positive n-Gebiet (CdS) und die Defektelektronen in das negative p-Gebiet (Farbstoff).

Als Bestätigung dieser Hypothese kann man die durch Änderung der Ladungsträgerkonzentration der Farbstoffe mittels Dotierung (58, 59, 80) erreichte Erhöhung der Photospannung und des Kurzschlußstroms ansehen.

5.43 Cadmiumselenid.

Versuche, die in Anlehnung an die spektrale Sensibilisierung des CdS mit Cadmiumselenid durchgeführt wurden, zeigen ein analoges Verhalten.

CdSe ist in Form sehr dünner, gleichmäßiger und gut photoleitender Schichten herstellbar. Das auf rasterförmige Querfeldzellen gebrachte CdSe zeigt dabei einen etwas höheren Photostrom als CdS. Sonst bestehen bis auf die dunkelbraune Farbe der CdSe-Schichten und die höhere Absorption im langwelligeren Spektralbereich keine wesentlichen Unterschiede zum CdS.

Kombination CdS/CdSe:

Diese aus zwei n-Leitern bestehende Kombination zeigt eine weitgehend trägheitslos einsetzende, längere Zeit konstante und intensitätsabhängige Photospannung von etwa 40 mV - die CdS-Schicht ist dabei positiv geladen - und einen Kurzschlußstrom von $5{,}2 \times 10^{-9}$ A, der rasch einsetzt und linear mit der Belichtungsintensität zunimmt.

Kombination CdSe/Farbstoff:

Das System CdSe/Farbstoff ergibt bei Kombination mit dem Merocyaninfarbstoff Agfa 10 eine Photospannung in der Größenordnung von 300 mV. Die Farbstoffschichten sind positiv geladen. Die Zellen ergeben bereits bei verhältnismäßig geringen Belichtungsintensitäten hohe Photospannungen, die linear mit dem Logarithmus der Belichtungsintensität zunehmen. Eine Dotierung der Farbstoffschicht mit Jod hatte bisher nur im Falle des Cu-Phthalocyanins Erfolg.

Mechanismus:

Der für diese Effekte verantwortliche Mechanismus dürfte nicht von dem des an CdS/Farbstoff-Kombinationen beschriebenen abweichen.

5.44 Zum Problem der p-n-Übergänge zwischen Silberhalogeniden und organischen Farbstoffphotoleitern.

Wie frühere Messungen an Kombinationen aus p- und n-leitenden Farbstoffen sowie an den im vorstehenden Abschnitt behandelten CdS (bzw. CdSe)/Farbstoff-Systemen zeigen, stellen derartige Anordnungen Photoelemente dar, die bei Belichtung Photospannungen und Photoströme ausbilden. Es war nun die Klärung der Frage von Bedeutung, ob auch p-leitende anorganische Photoleiter bei Kombination mit Farbstoffschichten photovoltaische Effekte aufweisen.

Als p-leitende anorganische Photoleiter wurden Silberbromid und Silberjodid ausgewählt, da die Feststellung eines photovoltaischen Effekts an Kombinationen dieser Verbindungen mit Sensibilisatorfarbstoffen von großem Interesse für die Klärung des Mechanismus der photographischen Sensibilisierung sein kann.

Die AgBr-Photoleiterschichten wurden dabei in einer von Eggert und Amsler (52) beschriebenen Weise durch elektrolytische Bromierung einer Silberplatte hergestellt. Zur Bildung der AgJ-Schichten wurde dagegen einfach ein Silberbelag durch Einwirkung von Joddämpfen in AgJ umgewandelt.

In Übereinstimmung zu den über die Silberhalogenid-Photoleitfähigkeit veröffentlichten Untersuchungen von West, Carrol, Eggert, Terenin u.a (49, 52, 93 - 96) zeigen die in der genannten Weise hergestellten Silberhalogenidschichten eine merkliche Photoleitfähigkeit bei Lichteinstrahlung. Der im Vergleich zum CdS (CdSe) und anderen Photoleitern komplizierte Leitungscharakter der Silberhalogenide, der durch das Vorhandensein elektronischer und ionaler Ladungsträger gekennzeichnet ist, deutet sich an einigen Silberhalogenidzellen durch eine sogenannte negative Photoleitfähigkeit - d.h. eine Abnahme der Leitfähigkeit bei Belichtung - an (18, 66). Angemerkt sei noch, daß durch Messungen von Terenin, Putzeiko und anderen Autoren (97 - 99) ein überwiegender p-Leitungscharakter der belichteten

Silberhalogenide unter gewöhnlichen Bedingungen sichergestellt ist.

Als Farbstoffkomponenten wurden für die Photoleiterkombinationen die p-leitenden Merocyaninfarbstoffe und Phthalocyanine und die n-leitenden Farbstoffe Rhodamin B, Malachitgrün, Kristallviolett u.a. ausgewählt.

Zur Prüfung des elektrischen Verhaltens der Kombinationen aus Silberhalogeniden und Farbstoffen gelangten die bereits bei den CdS/Farbstoff-Untersuchungen beschriebenen Anordnungen zur Anwendung.

An den beiden Anordnungen werden nun folgende Ergebnisse erhalten:

a.)Bei Belichtung der aus AgBr bzw. AgJ und n-leitenden Farbstoffen gebildeten Anordnungen entstehen Photospannungen in einer Größenordnung bis zu 300 mV.

Von Bedeutung ist dabei die Tatsache, daß sich diese relativ großen Photospannungen nur bei Kombination der Silberhalogenide mit einem Farbstoff ausbilden. Weder die Silberhalogenide noch die Farbstoffe zeigen in den verwendeten Anordnungen Photospannungen in einer entsprechenden Größenordnung. Dies beweist, daß die im Licht gebildete Spannung der Silberhalogenid/Farbstoff-Kombinationen auf die Anlagerung des n-leitenden Farbstoffs an den p-leitenden anorganischen Photoleiter zurückgeht.

b.) Bei der Kombination von AgBr bzw. AgJ mit Farbstoffen des n-Leitungstyps - wie z.B. Rhodamin B, Kristallviolett oder Malachitgrün - wird der Farbstoff negativ und das Silberhalogenid positiv geladen. Dies deutet auf einen Elektronenübergang vom Silberhalogenid zum Farbstoff bzw. auf die Bildung zusätzlicher Defektelektronen im Silberhalogenid hin, wie sie auf Grund der Theorie der p-n-Übergänge zu erwarten ist.

c.) An den AgBr/Farbstoff-Systemen der Anordnung II werden

bei Belichtung auch sehr geringe Kurzschlußströme in einer Größenordnung von 10^{-9} A gemessen.

Zu beachten ist hierbei jedoch, daß sich diesen Kurzschlußströmen die bereits an AgBr-Systemen bei Belichtung gebildeten photoelektrischen Ströme, die von Eggert und Amsler (49, 52) im Zusammenhang mit dem Mechanismus des photographischen Prozesses untersucht wurden, überlagern. Diese Überlagerung zeigt sich dabei als eine Stromumkehr an. Der kurze, die dunkle Silberelektrode negativ aufladende Stromfluß geht dabei auf den photovoltaischen Effekt des Ag/AgBr-Systems zurück, während der sich anschließende, umgekehrte Stromfluß die allgemeine Richtung des Kurzschlußstroms in den Farbstoff/AgBr-Photoelementen bildet.

d.) Die Photospannungen bzw. Photoströme nehmen mit der Lichtintensität zu, wie es allgemein an p-n-Photoelementen beobachtet wird.

e.) Sowohl die Photospannungen als auch die Kurzschlußströme bilden sich bei Belichtung ziemlich rasch aus und bleiben auch bei langen Belichtungszeiten konstant, was gegen eine rein photochemische Ursache der Photospannungsbildung spricht.

f.) Anhand der spektralen Empfindlichkeitskurven der Silberhalogenid/Farbstoff-Photoelemente erkennt man eine im Vergleich zum Silberhalogenid langwellig verschobene Empfindlichkeit des Photoelements. Diese Verschiebung beweist, daß die Absorption im Farbstoff bei langwelliger Belichtung der Systeme für die Photospannungsbildung verantwortlich ist.

5.441 Mechanismus.

Betrachtet man zusammenfassend diese Ergebnisse, so liegt es nahe, für die Bildung der Photospannungen und Photoströme der Silberhalogenid/Farbstoff-Systeme eine Art p-n-Photoeffekt zwischen dem p-leitenden Silberhalogenid und dem

n-leitenden Farbstoff anzunehmen.

Nach dieser Theorie entsteht im Dunkeln zwischen dem Halbleiter und dem Farbstoff ein inneres elektrostatisches Feld als Resultat eines Elektronenübergangs vom Gebiet der größeren Ladungsträgerdichte zu dem der geringeren Dichte, das dann die im Licht in der Grenzschicht gebildeten Elektronen-Defektelektronen-Paare trennt. Letztlich ist dabei der Unterschied des Fermi-Niveaus oder elektrochemischen Potentials der Elektronen im Halbleiter und im Farbstoff sowie die allgemeine Tendenz zum Ausgleich dieses Potentials für die Ausbildung des inneren Feldes und damit für den beobachteten photovoltaischen Effekt verantwortlich.

Naturgemäß ist nun zu erwarten, daß auch bei der Kombination des p-leitenden Silberhalogenids mit einem gut leitenden p-Typ-Farbstoffphotoleiter beim Vorhandensein eines Gradienten des elektrochemischen Potentials der Ladungsträger photovoltaische Effekte entstehen. Dies ist auch tatsächlich der Fall:

Bei Kombination der Silberhalogenide mit p-leitenden Merocyanin-Sensibilisierungsfarbstoffen entstehen Photospannungen und Photoströme, die eine im Vergleich zur Kombination mit n-leitenden Farbstoffen umgekehrte Photostrom- und Spannungsrichtung aufweisen.

Interessanterweise kann dieser Effekt durch Dotierung des Farbstoffs mit Elektronenacceptoren, die die Photoleitfähigkeit der reinen p-leitenden Farbstoffe bereits um den Faktor $5 - 10^4$ erhöhen (vergleiche Abschnitt 4.3), beeinflußt werden. Man beobachtet eine Zunahme der Photospannung von aus Silberhalogenid und p-leitenden Farbstoffen gebildeten Systemen bei der Dotierung der Farbstoffkomponente, da deren Defektelektronenkonzentration durch die Dotierung vergrößert wird. Bemerkt sei, daß dieser Effekt möglicherweise mit der an ZnO oder AgBr-Photoleitern beobachteten Supersensibilisierung der Photoleitfähigkeit und der Supersensibilisierung des photographischen Prozesses im Zusammenhang steht.

Welche Folgerungen können aus den experimentellen Befunden gezogen werden?

a.) Durch die Feststellung der an Silberhalogenid/Farbstoff-Systemen beobachteten Strom- und Spannungsrichtungen des photovoltaischen Effekts erfahren die bisherigen, an CdS/Farbstoff-Systemen und rein organischen Systemen durchgeführten Untersuchungen eine Ergänzung, die die Aufstellung folgender Regeln ermöglicht:

a_{1}.) P-leitende Farbstoffe werden bei Kombination mit n-leitenden Halbleitern - wie CdS, CdSe oder n-leitenden Farbstoffen - bei Belichtung positiv aufgeladen.

a_{2}.) N-leitende Farbstoffe erfahren dagegen bei Kombination mit p-leitenden Photoleitern eine negative Aufladung.

a_{3}.) Bei der Kombination eines n-Typ-Photoleiters mit einem n-leitenden Farbstoff, der eine im Vergleich zum Halbleiter geringe Elektronenkonzentration aufweist, wird der Farbstoff positiv.

a_{4}.) Bei der Kombination eines p-Leiters mit einem p-leitenden Farbstoff einer hohen Defektelektronenkonzentration wird der Halbleiter auf Grund eines Elektronenübergangs bei Belichtung negativ aufgeladen.

Diese experimentell abgeleiteten Regeln stimmen mit der für p-n-Übergänge gültigen Theorie überein und beweisen, daß diese Theorie die elektronische Wechselwirkung zwischen anorganischen und organischen Photoleitern sowie zwischen organischen Feststoffen mit abweichendem Leitungstyp beschreiben kann.

b.) Die Befunde legen es nahe, die spektrale Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit von anorganischen p-Leitern, die auf eine Erhöhung der Defektelektronenkonzentration des Halbleiters bei Belichtung des Farbstoffs zurückgeht, durch

eine Art p-n-Mechanismus zu erklären; denn die Photospannungs- und Kurzschlußstromrichtung der aus Silberhalogenid und n-leitenden Farbstoffen bestehenden Systeme deutet ja eine Erhöhung der Defektelektronenkonzentration durch Belichtung des Farbstoffs an.

c.) In ähnlicher Weise findet durch die obigen Untersuchungen auch die spektrale Sensibilisierung des photographischen Prozesses möglicherweise eine Erklärung, da die Kombination aus p-leitenden photographischen Sensibilisatoren und Silberhalogeniden einen Elektronenübergang zum Silberhalogenid auf Grund einer Art p-n-Effekt erkennen ließen.

d.) Auch die Hypersensibilisierung der Photoleitfähigkeit und die Supersensibilisierung des photographischen Prozesses ordnet sich, wie die Dotierungsversuche zeigen, in die genannte Theorie des p-n-Übergangs zwischen anorganischen und organischen Verbindungen ein und kann eventuell mittels dieser Theorie dem Verständnis nahegebracht werden.

Diese Untersuchungsergebnisse zeigen, daß die photovoltaischen Effekte an definierten anorganisch/organischen Systemen nicht nur Hinweise auf die zwischen den aneinandergelagerten anorganischen und organischen Verbindungen ablaufenden elektronischen Vorgänge geben können, sondern auch zur Klärung photochemischer Energieübertragungsreaktionen beitragen.

6. Zusammenfassung.

a.) Die Prüfung der Strukturabhängigkeit der Photoleitfähigkeit, die an 47 Merocyaninfarbstoffen durchgeführt wurde, ergab, daß Methyl- und Äthylgruppen meist erhöhend, dagegen Phenylgruppen und Wasserstoff verringernd auf die Ausbildung der Photoleitfähigkeit einwirken. Weiterhin erkennt man, daß die Photoleitfähigkeit mit der Anzahl der konjugierten Doppelbindungen zwischen den Heteroringen zunimmt, aber aufgehoben wird, wenn durch zusätzliche Ringe oder Gruppen die Bildung eines symmetrischen π-Elektronensystems eine Störung erfährt.

b.) Das lichtelektrische Verhalten der nichtionogenen Farbstoffe (Merocyanine, Phthalocyanine), die der Gruppe der p-Leiter zugeordnet werden konnten, ist dem bisher an ionogenen Farbstoffen beobachteten ähnlich. Bei Belichtung bilden sich spannungsabhängige Photoströme aus, die mit dem Sauerstoffdruck (p-Leitung) und der Belichtungsintensität zunehmen und über längere Belichtungszeiten konstant bleiben.

c.) Die Dotierung p-leitender Farbstoffe durch Elektronenacceptoren erhöht die photoelektrische Empfindlichkeit um den Faktor $5 - 10^4$. Als Ursache des Effekts wird die Bildung von Ladungs-Übergangs-Komplexen zwischen dem Farbstoff und dem Dotierungsmittel diskutiert.

d.) Durch die Kombination des CdS mit Farbstoffen werden Photoelemente gebildet, die Photospannungen bis zu 300 mV und Photoströme (ohne Anlegen einer Spannung) bis zu 10^{-8} A ergeben. Die Meßergebnisse legen es nahe, einen p-n-Photoeffekt als Ursache der lichtelektrischen Effekte der CdS/Farbstoff-Systeme zu diskutieren. Die Photostromrichtung beweist einen Elektronenübergang vom Farbstoff zum anorganischen Halbleiter, was man als eine experimentelle Bestätigung der elektronischen Theorie der spektralen Sensibilisierung werten kann.

e.) Die Versuchsergebnisse mit CdSe/Farbstoff-Kombinationen weichen im Wesentlichen kaum von den an CdS/Farbstoff-Systemen beobachteten ab. Für beide Effekte dürfte der gleiche Mechanismus (siehe beim CdS) verantwortlich sein.

f.) Untersuchungen an Silberhalogenid/Farbstoff-Kombinationen zeigen bei Belichtung in Analogie zu den CdS/Farbstoff-Systemen ebenfalls photovoltaische Effekte. Aus den dabei beobachteten Strom- und Spannungsrichtungen lassen sich Gesetzmäßigkeiten ableiten, die nicht nur Hinweise auf die zwischen den aneinander gelagerten anorganisch/organischen Verbindungen ablaufenden Vorgänge geben, sondern auch zur Klärung photochemischer Energieübertragungsreaktionen beitragen können.

7. Literaturverzeichnis.

1. D. R. Kearns, G. M. Calvin:
   J. chem. Physics 29, S. 950 - 951 (1958)
2. H. A. Pohl:
   In: Organic Semiconductors, Macmillan Comp., New York
   S. 134 - 141 (1962)
3. B. Rosenberg:
   In: Organic Semiconductors, Macmillan Comp., New York
   S. 291 - 308 (1962)
4. J. Gergely:
   In: Organic Semiconductors, Macmillan Comp., New York
   S. 369 - 383
5. W. Noddack, G. Eckert, H. Meier:
   Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. 56, S. 735 - 740 (1952)
6. W. Noddack, H. Meier:
   Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. 63, S. 971 - 978 (1959)
7. R. C. Nelson:
   J. opt. Soc. American 46, S. 1016 - 1019 (1956)
   J. opt. Soc. American 51, S. 1186 - 1191 (1961)
8. K. Hauffe:
   Angew. Chem. 72, S. 730 - 738 (1960)
9. N. Zcodro:
   Nachr. Russ. Akad. Wiss. 6, S. 727 - 746 (1919)
   J. Chim. Phys. 26, S. 117, S. 178 (1929)
10. A. T. Wartanjan:
    J. phys. Chem. UdSSR 22, S. 769 (1948)
    J. phys. Chem. UdSSR 24, S. 1361 - 1370 (1950)
    Acta physicochim. URSS 22, S. 201 (1947)
    J. phys. Chem. 20, S. 1065 (1946)
11. A. Petrikaln:
    Z. phys. Chem., Abt. B 10, S. 9 - 21 (1930)
12. G. Eckert:
    Z. wiss. Photogr. 49, S. 220 - 249 (1954)

13. W. Noddack, H. Meier:
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. 57, S. 8, 691 (1953)
14. H. Meier:
Z. wiss. Photogr. 50, II, S. 1, 301 (1955)
15. H. Meier:
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. 58, 10, S. 859 (1954)
16. H. Meier :
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. 59, 10, S. 1029 (1955)
17. H. Meier:
Z. wiss. Photogr. 53, 1, S. 1 - 18 (1958)
18. H. Meier:
Z. wiss. Photogr. 53, 7, S. 117 (1959)
19. H. Meier:
Z. phys. Chem. 208, S. 325 (1958)
20. H. Meier:
Z. phys. Chem. 212, S. 73 - 86 (1959)
21. J. J. Brophy, J. W. Buttrey:
In: Organic Semiconductors, Macmillan Comp. New York (1962)
22. H. Kallmann, M. Silver:
Symp. on Electrical conductivity in organic solids,
Interscience Publ., New York (1961)
23. H. Meier :
Über das lichtelektrische Verhalten der Sensibilisator-
farbstoffe, Dissertation Mainz (1954)
24. A. Epstein, B. Wildi:
Proc. Conf. "Electronic conductivity in organic solids"
Duke Univ., Durham, April (1960), New York: Interscience
Publ. Co. (1961)
25. R. C. Nelson:
J. chem. Phys. 22, S. 890 - 892 (1954)
26. C. Schroeder:
Mschr. Thesis, Ohio State Univ. (1952)
27. E. Putzeiko:
Dokl. Acad. Sci. USSR 59, S. 471 - 474 (1948)
Dokl. Acad. Sci. USSR 67, S. 1009 (1949)
28. V. P. Juse, S. M. Riwkin:
Dokl. Acad. Sci. USSR 62, S. 55 (1948)

29. A. G. Chynoweth, W. G. Schneider:
J. chem. Phys. 22, 1021 - 1028 (1954)
30. L. E. Lyons, G. C. Morris:
J. chem. Soc. Lond., S. 3648 - 3660 (1957)
31. M. Pope:
Proc. Conf. " Electronic conductivity in organic solids"
Duke Univ., Durham, April (1960), New York:
Interscience Publ. Co. (1961)
32. H. J. Zinszer:
Z. Naturforsch. 11 a, S. 306 - 311 (1956)
33. H. Meier:
Mitt. chem. Ges. 5, S. 91 (1958)
34. E. Rabinovitch:
Acta physicochim. UdSSR 3, S. 364 - 381 (1935)
35. R. C. Nelson:
J. chem. Phys. 19, S. 798 (1951)
36. D. J. Carswell, L. E. Lyons:
J. chem. Soc., S. 1734 - 1740 (1955)
37. M. Wilk:
Z. Elektrochem. 64, S. 930 - 936 (1960)
38. A. Bree, L. E. Lyons:
J. chem. Phys. 22, S. 1630 (1954)
39. L. E. Lyons, G. C. Morris:
J. chem. Soc., S. 5200 - 5206 (1960)
40. H. Meier:
Organische Chemie in Einzeldarstellungen Bd. 7
"Die Photochemie der organischen Farbstoffe"
Springer-Verlag (1963)
41. H. Hoegl, O. Süs, W. Neugebauer:
DBP 1068115 (8.9.1957, 12.2.1960), Kalle & Co.
42. H. Hoegl, O. Süs, W. Neugebauer:
DBP 1111935 (25.7.1958, 27.7.1961), Kalle & Co.
43. H. Hoegl:
Belg. Pat. 591164 (1960), Kalle & Co.
44. P. M. Cassiers:
Belg. Pat. 589994 - 6, Gevaert
44 A. R. Matejec
Vortrag: 63. Hauptversammlung der Deutschen
Bunsengesellschaft f. phys. Chemie
Mai 1964 in Berlin

45. A. T. Wartanjan:
J. phys. Chem. UdSSR 20, Leningrad, S. 1065 (1946)
46. W. Noddack, H. Meier, A. Haus:
Z. phys. Chem. 212, S. 55 - 72 (1959)
47. G. Briegleb:
Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe
Springer-Verlag (1961)
48. B. Gudden, R. Pohl:
Z. Physik 16, S. 170 - 182 (1923)
Z. Physik 17, S. 331 - 345 (1923)
49. J. Eggert, H. Amsler:
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. 56, 8, S. 735 (1952)
50. W. Noddack, H. Meier, A. Haus:
Z. wiss. Photogr. 55, 1-4, S. 7 (1961)
51. F. Foerster:
Elektrochmie wässriger Lösungen (1922)
J. Barth-Verlag, Leipzig
52. H. Amsler:
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. 57, 9,
S. 801 (1953)
53. S. E. Sheppard, W. Vanselow, V. C. Hall, G. P. Happ:
J. phys. Chem. 33, S. 331 u. 1403 (1929)
J. phys. Chem. 44, S. 411 (1940)
54. R. C. Nelson:
J. opt. Soc. Amer. 46, S. 13 - 16 (1956)
55. J. Heyrovsky:
Polarographisches Praktikum, Springer-Verlag (1948)
56. L. Bergmann:
Leitz-Mitt. f. Wissensch. u. Techn. 1, Nr. 1, S. 9 (1958)
57. H. Volkmann;
Leitz-Mitt. f. Wissensch. u. Techn. 1, Nr. 2, S.51 (1959)
58. D. R. Kearns, G. Tollin, M. Calvin:
J. chem. Phys. 32, S. 1020 - 1025 (1960)
59. D. R. Kearns, M. Calvin:
J. chem. Soc. Amer. 83, S. 2110 - 2121 (1961)
60. H. Simon, R. Suhrmann:
Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen
Springer-Verlag (1958)

61. K. W. Böer, H. Gutjahr:
Mbr. dtsch. Akad. Wiss. 1, S. 326 - 331 (1959)
62. R. Frerichs:
Phys. Rev. 72, S. 594 (1947)
63. R. C. Nelson:
In: Electrical conductivity in organic solids
Interscience Publ. S. 247 - 256 (1961)
64. H. Inokuchi, Y. Maruyama, H. Akamatu:
In: Electrical conductivity in organic solids
Interscience Publ. S. 69 - 76 (1961)
65. C. Tubandt, S. Eggert:
Z. anorg. allgem. Chem.110, S. 196 (1920)
66. R. Matejec:
Z. f. Physik, Bd. 148, S. 454 -495 (1957)
67. R. S. Mulliken:
J. chem. Phys. 7, S. 339 (1939)
68. F. Becker:
Fortschr. chem. Forsch. 3, S. 187 - 252 (1955)
69. A. F. Joffe:
Physik der Halbleiter, Berlin: Akademie-Verlag (1958)
70. N. Riehl:
Ann. Phys.(6) 20, S. 93 - 128 (1957)
71. D. J. Blochinzew:
Grundlagen der Quantenmechanik, Berlin:
Deutscher Verlag der Wissenschaften (1953)
72. A. Ottenberg, C. J. Hoffman, Jeanne Osiecki
J. of chem. Physic Vol. 38, Nr. 8, S. 1898 - 1906 (1963)
73. C. G. B. Garret:
In: Semiconductors: "Organic Semiconductors", edited by
N. B. Hannay, Reinhold Publishing Corp., New York
S. 634 (1959)
74. H. Meier:
Angew. Chem. 69, S. 730 (1957)
75. H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga:
Nature (London), 173 (1954)
Bull. Chem. Soc. Japan 29 (1956), S. 213
76. H. Akamatu, H. Inokuchi:
Proceed. of Third. Conf. on Carbon, Pergamon Press
New York, S. 51 (1959)

77. H. Akamatu, H. Inokuchi:
In: Electrical conductivity in organic solids,
Interscience Publ., New York, S. 277 - 290 (1961)
78. R. G. Kepler, P. E. Bierstedt, P. E. Merifield:
Physic Rev. 5, S. 503 (1960)
79. E. Menefee, Yoh-Han Pao:
In: Electrical conductivity in organic solids,
Interscience Publ., New York, S. 49 - 75 (1961)
80. H. Meier:
Photogr. Science and Engng. 6, S. 235 - 240 (1962)
81. N. Petruzella, R.C. Nelson:
J. chem. Physics 37, S. 3010 - 3011 (1962)
82. H. Kainer, A. Überle:
Ber. dtsch. chem. Ges. 88, S. 1147 (1955)
83. D. Bijl, H. Kainer, A. C. Rose-Innes:
J. chem. Physics 30, S. 765 (1959)
84. W. Noddack u. H. Meier:
Proc. Int. Coll. Liege (1959)
Pergamon Press, S. 515 - 531 (1962)
85. R. C. Nelson:
J. chem. Physics 27, S. 864 (1957)
86. J. W. Weigl:
Koll. wiss. Photogr. Zürich (1961), Sekt. IV,
Nr. 7, 1 - 28
87. W. Veith:
Z. angew. Physik 7, S. 1 - 7 (1955)
88. R. C. Nelson:
J. opt. Soc. Amer. 45, S. 774 - 775 (1955)
89. P. H. Wendland:
Rev. sci. Instr. 33, S. 337 - 339 (1962)
90. K. W. Böer, H. Gutjahr:
Mbr. dtsch. Akad. Wiss. 1, S. 326 - 331 (1959)
91. R. Wiesner:
Halbleiterprobleme III, S. 59 - 75
Herausgeg. v. W. Schottky, Braunschweig, Vieweg (1956)

92. B. L. Kurbatow, F. J. Willessow:
Ber. Akad. Wiss. UdSSR 141, S. 1343 - 1346 (1961)
93. E. Putzeiko, A. Terenin:
J. phys. Chem. USSR 23, S. 676 (1949)
94. W. West, B. H. Carrol:
J. chem. Phys. 15, S. 529 - 539 (1947)
J. chem. Phys. 19, S. 417 - 420 (1951)
J. chem. Phys. 57, S. 797 (1953)
95. A. Goldmann, I. Akimov:
J. phys. Chem. UdSSR 27, S. 355 (1953)
96. N. Kameyama, T. Fukumoto:
J. Soc. chem. Ind. (Japan) 42, S. 244, 426 (1939)
97. A. Terenin, I. A. Akimov:
Z. phys. Chem. 217, S. 307 - 320 (1961)
98. A. Terenin, E. Putzeiko, I. Akimov:
Erg. Int. Konf. wiss. Photogr. Köln (1956)
Verl. O. Helwich, Darmstadt, S. 117 - 122 (1958)
99. A. Terenin, I. Akimov:
Int. Coll. wiss. Photogr. Liege ;959
Pergamon Press, S. 532 - 543 (1962)

Diese Arbeit ist im Staatlichen Forschungsinstitut für Geochemie in Bamberg in der Zeit vom Februar 1961 bis zum April 1964 durchgeführt worden.

Meinem, inzwischen leider verstorbenen, sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Noddack möchte ich an dieser Stelle für das Thema der Arbeit, für die Bereitstellung der erforderlichen Mittel zur Durchführung derselben, sowie für Hinweise meinen herzlichen Dank aussprechen.

Desgleichen sei es mir gestattet, Herrn Dr. H. Meier, der mir jederzeit beratend zur Seite stand, für zahlreiche Vorschläge herzlichst zu danken.

Lebenslauf.

Am 12. September 1932 wurde ich - Wilhelm Wolfgang Albrecht - in Zschachwitz/Kreis Dresden als erstes Kind des Ingenieurs Wilhelm Albrecht und seiner Ehefrau Erna - geb. Hilzbecher - geboren. Von 1939 bis 1943 besuchte ich die Grundschule und anschließend bis Juni 1951 die Oberschule in Dresden. Am 24. Juli 1951 legte ich an der Rheingau-Oberschule in West-Berlin die Reifeprüfung mit Erfolg ab. Bis Ende 1952 arbeitete ich im väterlichen Betrieb in Dresden. Da alle Versuche einer Weiterbildung in der Sowjetzone vergeblich waren, reiste ich am 19. Januar 1953 in die Bundesrepublik ein und unterzog mich in Gießen dem Notaufnahmeverfahren. Ein sofortiger Beginn des Studiums war finanziell nicht durchführbar. In Essen arbeitete ich bis Dezember 1953 als Neubergmann im Steinkohlenbergwerk.
Ab Sommer-Semester 1954 studierte ich Chemie, zunächst an der erweiterten Phil. Theol. Hochschule Bamberg, seit Sommer-Semester 1955 an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen.
Hier legte ich am 10. Juli 1957 das Diplom-Chemiker-Vorexamen, am 19. Mai 1960 das Hauptexamen ab.
Die Diplom- und Doktorarbeit führte ich am Staatlichen Forschungsinstitut für Geochemie in Bamberg, Leitung Professor Dr. W. Noddack †, in der Zeit vom Juni 1960 bis April 1964 aus.

Ich versichere, daß ich die vorliegende Arbeit bis auf die angegebene Unterstützung von Herrn Professor Dr. W. Noddack und Herrn Dr. H. Meier selbständig ausgeführt habe.

Wolfgang Albrecht

Fotodruck

– Wiltrud Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, Telefon 16 36 –